

Estudio teórico de catalizadores intermetálicos PdGa y de la aleación FeAl



Lic. Pablo Ignacio Bechthold

Departamento de Física

Universidad Nacional del Sur

Tesis presentada para obtener el grado de

Doctor en Física

2013

Prefacio

Esta tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur, y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Física e IFISUR, durante el período comprendido entre Julio de 2009 y Agosto 2013, bajo la dirección del Dra. Paula Verónica Jasen, Profesora Adjunta del Dpto. de Física e Investigadora Adjunta del CONICET.

Pablo Ignacio Bechthold



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../....., mereciendo la calificación de (.....).

A mi Familia, Novia y Amigos, por hacer que todo sea más fácil.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a la Universidad Nacional del Sur, al Departamento de Física y al IFISUR por brindarme un lugar donde poder realizar la tarea de investigación necesaria, para continuar mi formación académica.

Al CONICET, ANPCyT y la CIC (provincia de Buenos Aires) por haberme proporcionado los medios económicos para la realización de este trabajo.

A la Dra. Paula Jasen por su dirección y paciencia en la realización de esta tesis y a la Dra. Estela González por su enorme colaboración, consejo y ayuda desinteresada cada vez que lo he necesitado.

Resumen

En esta tesis se ha estudiado en una primera parte el efecto del hidrógeno sobre el sistema bimetálico B2 FeAl con defectos puntuales. En este caso se determinó la ubicación de la impureza en un sitio intersticial octaédrico y los resultados se compararon con cálculos de densidad funcional y con algunos resultados experimentales de la literatura. En una segunda parte se estudio el efecto de diferentes adsorbatos (H y CO) en la superficie (110) del compuesto intermetálico PdGa. Se determinaron las geometrías de adsorción y el enlace químico. Además, se computaron las frecuencias de vibración metal-adsorbato. Finalmente, se estudio el efecto del hidrógeno sobre las superficies de bajo índice (100), (111) y $(\bar{1} \bar{1} \bar{1})$ de PdGa; determinándose geometrías de adsorción, enlace químico y frecuencias de vibración. Todos los cálculos fueron realizados utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT). La optimización de la geometría, la estructura electrónica y frecuencias de vibración se obtuvieron con el código VASP. Los cambios en el enlace químico del hidrógeno adsorbido/absorbido y el CO adsorbido se computaron con el código SIESTA. Se analizó el rol de los orbitales s, p y d en el mecanismo de enlace para todos los sistemas metálicos así como el efecto del hidrógeno y CO sobre la fuerza cohesiva metal-metal.

Abstract

In this thesis, it has been studied the hydrogen effect on the bimetallic system B2 FeAl with single defects, as a first part. The impurity location has been determined as an octahedral interstitial site and the results were compared with density functional calculations and some experimental data from literature. In a second part, it has been studied the effect of different adsorbates (H and CO) on the (110) surface of the intermetallic compound PdGa. The adsorption geometries and chemical bond were computed. In addition, the metal-adsorbate vibrational frequencies were calculated. Finally, the hydrogen effect on the low-index surface (100), (111) and $(\bar{1} \bar{1} \bar{1})$ of PdGa has been studied. The adsorption geometries, chemical bond and vibrational frequencies were also computed. All the calculations have been performed using density functional theory (DFT). The optimized geometry, electronic structure and vibrational frequencies have been obtained using the VASP code. The changes in the chemical bond of the adsorbed/absorbed hydrogen and CO adsorbed have been computed with the SIESTA code. The role of s, p and d orbitals in the bonding mechanism for all metallic systems has been analyzed as well as the hydrogen and CO effect on the metal-metal cohesive interaction.

Índice

Índice	xii
Lista de figuras	xvi
Nomenclatura	xxii
1. Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.2. Catálisis	2
1.3. Procesos industriales con demanda de avances en el área de catálisis	4
1.4. Polietileno	4
1.4.1. Hidrogenación de acetileno	6
1.4.2. Aspectos técnicos del proceso de hidrogenación	7
1.4.3. Necesidades catalíticas en el proceso de hidrogenación de acetileno	7
1.4.4. Catalizador analizado para el proceso de hidrogenación de acetileno	8
1.5. Hidrógeno	9
1.5.1. Crisis energética	9
1.5.2. Celdas de combustible	10
1.5.3. El hidrógeno como combustible	12
1.5.4. El almacenamiento del hidrógeno	13
1.5.4.1. Necesidad de innovación en materiales para el almacenamiento de hidrógeno	14

1.5.4.2.	Material analizado para disminuir el efecto de fragilización por hidrógeno	15
1.5.5.	Producción in-situ de hidrógeno	16
1.5.5.1.	Hidrógeno a partir de Metanol	17
1.5.5.2.	Necesidades catalíticas en el proceso OMSR	18
1.5.5.3.	Catalizador analizado para el proceso de OMSR	19
1.6.	Aleaciones metálicas	19
1.6.1.	Defectos puntuales	24
1.6.2.	Absorción en aleaciones metálicas	25
1.7.	Física de Superficies	27
1.7.1.	Composición y estructura de la superficie	28
1.7.2.	Propiedades de la superficie	29
1.7.2.1.	Estructura electrónica	29
1.7.2.2.	El proceso de adsorción	30
1.7.3.	Energías de enlace y barrera de activación	34
1.8.	El rol de la computación en la Ciencia de Materiales	37
1.9.	Características relevantes de los sistemas estudiados en este trabajo	39
1.9.1.	El sistema B2 FeAl	39
1.9.2.	El compuesto intermetálico PdGa	41
2.	Modelo Teórico	45
2.1.	El problema de múltiples cuerpos	45
2.2.	Aproximación de Born-Oppenheimer	47
2.3.	Aproximación de Hartree	48
2.4.	Aproximación de Hartree- Fock	49
2.5.	La teoría del Funcional de la Densidad	53
2.5.1.	El modelo de Thomas-Fermi	53
2.5.2.	Teoremas de Hohenberg-Kohn	56
2.5.2.1.	Teorema I	57
2.5.2.2.	Teorema II	57
2.5.3.	Las ecuaciones de Kohn-Sham	58
2.5.4.	Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación	61
2.5.4.1.	LDA: Aproximación de la Densidad Local	61

2.5.4.2.	GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado	62
2.6.	Método computacional	63
2.6.1.	Redes cristalinas y espacio recíproco	63
2.6.2.	Teorema de Bloch	65
2.6.3.	Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas	66
2.6.4.	Puntos K	67
2.6.5.	Aproximación del Pseudopotencial	68
2.7.	Códigos basados en DFT implementados en este trabajo	71
2.7.1.	VASP	71
2.7.2.	SIESTA	73
2.7.3.	ADF	73
2.8.	Herramientas para el análisis de resultados	74
2.8.1.	Propiedades electrónicas	74
2.8.2.	Densidad de Estados (DOS)	75
2.8.3.	Población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP)	77
3.	Absorción de H en la aleación B2 FeAl con antisitios de Fe	79
3.1.	Introducción	79
3.2.	Método computacional	81
3.3.	Estructura cristalina y defectos	81
3.4.	Resultados y discusión	83
3.5.	Conclusiones	90
4.	Adsorción de hidrógeno sobre PdGa (110)	91
4.1.	Introducción	91
4.2.	Modelo computacional y modelado de la superficie	93
4.2.1.	Método computacional	94
4.2.2.	Superficie y modelo de adsorción	96
4.3.	Resultados y discusión	98
4.3.1.	PdGa bulk y PdGa(110)	98
4.3.2.	Adsorción de hidrógeno sobre PdGa(110) relajada	102
4.4.	Conclusiones	106

5. Estudio ab-initio de la adsorción de CO sobre PdGa (110)	109
5.1. Introducción	109
5.2. Modelado de la superficie y método computacional	110
5.2.1. Método computacional	111
5.2.2. Superficies y modelo de adsorción	113
5.3. Resultados y discusión	114
5.4. Conclusiones	120
6. Estudio DFT de la adsorción de hidrógeno sobre PdGa(100),(111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	121
6.1. Introducción	121
6.2. Modelado de las superficies y método computacional	124
6.2.1. Modelo computacional	125
6.2.2. Superficies y modelo de adsorción	126
6.3. Resultados y discusión	130
6.3.1. Adsorción de hidrógeno a bajo cubrimiento sobre las superficies relajadas PdGa	133
6.4. Conclusiones	141
7. Conclusiones Generales	143
Bibliografía	147
Publicaciones Realizadas	171

Lista de figuras

1.1.	Esquema de la polimerización del etileno	5
1.2.	Esquema del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.	12
1.3.	Diferentes tipos de defectos puntuales en las redes cristalinas. . . .	25
1.4.	Energía potencial para la fisisorción de una partícula en la superficie de un sólido, siendo r la distancia entre la superficie y el sólido y r_0 la separación de equilibrio.	32
1.5.	Una versión simple de un diagrama de energía potencial para la quimisorción sobre una superficie plana. Notar que, cuando la quimisorción ocurre, la energía de desorción E_d es mayor que la energía de adsorción E_a . Los pozos de potencial contienen niveles de energía discretos que corresponden a los niveles de vibración permitidos del átomo adsorbido. Estrictamente, se deberían usar dos diagramas porque el sistema cambia una vez que ocurre la quimisorción. . . .	33
1.6.	Curva de energía potencial unidimensional para adsorción molecular: adsorción no activada (a) y adsorción activada (b). E_{ads} : energía de adsorción activada, E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie.	35
1.7.	Adsorción disociativa activada. E_{ads} : energía de adsorción activada E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie. . . .	36
1.8.	Estructura cristalina de la aleación B2 FeAl (a) Vista esquemática de la vacancia de Al (b) y del antisitio de Fe (c).	41

1.9.	Vista esquemática de la celda unidad de la estructura $P2_13$ PdGa (a) y de las distancias de enlace entre átomos de Pd y Ga (b) . . .	42
2.1.	Representación esquemática de la aproximación del Pseudopotencial.	69
3.1.	Estructura cristalina de la aleación B2 FeAl (a). Vista esquemática de la vacancia de Al (b) y del antisitio de Fe (c).	82
3.2.	Vista esquemática de la aleación FeAl+ Fe_{Al} luego de la absorción de H (a) y del entorno de la posición del H (b). El pequeño círculo negro indica la posición de mínima energía para el H.	83
3.3.	Curvas de DOS total para el sistema B2 $FeAl - V_{Al}$ (a); DOS proyectada para un átomo de Al (b) y un átomo de Fe (c).	84
3.4.	Curvas de COOP para los enlaces: Al-Al (a), Al-Fe (b) y Fe-Fe (c) primeros vecinos del sistema B2 $FeAl - V_{Al}$	85
3.5.	Curvas de DOS total para la aleación B2 $FeAl - Fe_{Al}$ (a); DOS proyectada para un átomo de Al (b), un átomo de Fe (c) y el antisitio de Fe (d).	87
3.6.	Curvas de COOP de la aleación $FeAl - Fe_{Al}$ para los enlaces: Al-Al (a), Al- Fe_{Al} (b), Al-Fe (c), Fe- Fe_{Al} (d) y Fe-Fe (e).	87
3.7.	Curvas de DOS total para la aleación B2 $FeAl - Fe_{Al}$ luego de la absorción de H (a); DOS proyectada para un átomo de Al (b), un átomo de Fe (c), el antisitio de Fe (d) y un átomo de H (e).	89
3.8.	Curvas de COOP de la aleación B2 $FeAl - Fe_{Al}$ luego de la absorción de H para los enlaces: Al-Al y Al-H (línea punteada) (a), Al- Fe_{Al} (b), Al-Fe (c), Fe-Fe y Fe-H (línea punteada) (d), Fe- Fe_{Al} y Fe_{Al} -H(e)(línea punteada).	89
4.1.	Vista esquemática de la celda unidad de la estructura $P2_13$ PdGa (a) y de las distancias de enlace entre átomos de Pd y Ga (b) . . .	94
4.2.	Vista esquemática de las primeras cuatro capas del slab PdGa(110); vista “top”(a) y vista lateral (b).	96
4.3.	Vista esquemática de la superficie PdGa(110) luego de la adsorción de H_1 y H_2 . Se muestran las posiciones de los átomos de Pd y de Ga para las diferentes capas	97

4.4.	Curvas de DOS total para PdGa $P2_13$ “bulk” (a). DOS Proyectada para un átomo de Pd (b) y para un átomo de Ga (c).	99
4.5.	Descomposición orbital para la curva de DOS proyectada para Pd1 antes (línea punteada) y después (línea continua) de la adsorción de un H (a-c). DOS proyectada para H1 luego de la adsorción . . .	99
4.6.	Curvas de DOS para el sistema 2H/PdGa(110) (a), DOS proyectada para: un átomo de Pd (b), un átomo de Ga (c) y un átomo de H (d), antes (línea punteada) y después (línea continua) de la adsorción de un átomo de H. La barra sobre la derecha indica el nivel de energía H 1s relativo a la E_F antes de la adsorción.	104
4.7.	Curvas de COOP Pd-Pd, Pd-Ga y Pd-H para la superficie Pd-Ga(110) con uno (a-c) y dos (d) átomos de hidrógeno adsorbidos .	106
5.1.	Estructura cristalina del PdGa (a). Vista esquemática “top” de la superficie PdGa(110) luego de la adsorción de CO. Solo se muestran las primeras dos capas con el fin de que el esquema sea más claro (b)	111
5.2.	Vista esquemática lateral de la superficie PdGa(110) luego de la adsorción de CO (a). Vista de la geometría de la molécula de CO adsorbida (b).	115
5.3.	Curvas de DOS total para CO/PdGa(110)(a); DOS proyectada para: un átomo de Pd (b), un átomo de Ga (c) y la molécula de CO (d). Antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de CO.	117
5.4.	Curvas de COOP para Pd-Pd, Pd-Ga, Pd-C y C-O, antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de CO (a-d).	119
6.1.	Vista esquemática “top” de las superficies PdGa: (100)(a), (111) (b) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (c). Los sitios de adsorción en cada una de las superficies son indicados.	125

- 6.2. Vista esquemática “top” (izquierda) y lateral (derecha) de las superficies PdGa (100) (a) y (111) (b) luego de la adsorción de 2H en la geometría más estable. A fines de que la visualización sea más clara, se muestran solo las primeras dos capas del “slab” en cada caso. 128
- 6.3. Vista esquemática “top” (izquierda) y lateral (derecha) de la superficie PdGa ($\bar{1} \bar{1} \bar{1}$) luego de la adsorción de 2H sobre sitios “top” (a) y sobre sitios “hollow” (b). A fines de mejorar la visualización, se muestran solo las primeras dos capas del “slab” en cada caso. 129
- 6.4. Curvas de DOS total para PdGa(100)+2H (a); DOS proyectada para: el átomo Pd_1 (b), el átomo Ga_1 (c) y el átomo H_1 (d). Curvas de COOP para los enlaces Pd-Pd (e)-(f), Pd-Ga (g), Pd-H y Ga-H (h); antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de 2H. La flecha verde en (a) indica la interacción con H. La barra de la derecha en la figura (d) representa el estado 1s del H antes de la adsorción. 131
- 6.5. Curvas de DOS total para PdGa(111)+2H (a); DOS proyectada para los átomos: Pd_i (b); Pd_{ii} (c) y H_i (d). Curvas de COOP para los enlaces Pd-Pd (e)-(f), Pd-Ga (g) y Pd-H (h); antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de 2H. La flecha verde en (a) indica la interacción con H. La barra de la derecha en la figura (d) representa el estado 1s del H antes de la adsorción. 136
- 6.6. Curvas de DOS total para PdGa($\bar{1} \bar{1} \bar{1}$)+2H en una geometría “top” (a); DOS proyectada para los átomos Pd_I (b), Ga_{II} (c) y H_I (d). Curvas de COOP para los enlaces Pd-Pd (e), Pd-Ga (f)-(g) y Pd-H (h); antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de 2H. La flecha verde en (a) indica la interacción con H. La barra de la derecha en la figura (d) representa el estado 1s del H antes de la adsorción. 137

- 6.7. Curvas de DOS total para PdGa($\bar{1} \bar{1} \bar{1}$)+2H en una geometría “hollow”(a); DOS proyectada para los átomos: $Pd_{(1)}$ (b), $Ga_{(1)}$ (c) y $H_{(1)}$ (d). Curvas de COOP para los enlaces Pd-Pd (e), Pd-Ga (f)-(g) y Pd-H (h); antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de 2H. La flecha verde en (a) indica la interacción con H. La barra de la derecha en la figura (d) representa el estado 1s del H antes de la adsorción. 139

Nomenclatura

Abreviaturas

CI: Configuraciones de interacción

DFT: Teoría del Funcional de la Densidad

DOS: Densidad de Estados

GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado

IMC: Compuestos intermetálicos

K-S: Kohn y Sham

LDA: Aproximación de Densidad Local

LEED: Difracción de Electrones de baja Energía

MCSCF: multiconfiguraciones de campo autoconsistente

MP2/MP4: teorías de perturbación de 2^{do} y 4^{to} orden de Moller y Plesset

MSR: Reformado de Metanol por vapor de agua

MT: Metales de Transición

OMSR: Reformado Oxidativo de Metanol por vapor de agua

PE: Polietileno

PEMFC: Celdas de combustible con membrana de intercambio de protones

POM: Oxidación parcial de Metanol

STM: Microscopía de efecto túnel

T-F: Thomas-Fermi

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción

El estudio de catalizadores desarrollados a partir de óxidos metálicos así como también de compuestos intermetálicos, resulta de gran importancia dado que estos son utilizados en el 90% de los procesos químicos industriales. A pesar de la relevancia industrial de estos catalizadores el conocimiento microscópico de los mismos está aún lejos de haber sido resuelto.

Para cumplir con las demandas industriales, bajar los costos de producción y minimizar el impacto ambiental, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores de alta selectividad. Por esta razón el desarrollo de catalizadores basados en evidencia empírico-funcional, a través de métodos computacionales basados en la teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés), resulta una alternativa mucho más viable y rentable que el sistema tradicional de prueba y error en un laboratorio.

Los catalizadores bimetálicos soportados son en la actualidad muy utilizados en procesos industriales; estos catalizadores son objeto de una compleja preparación y caracterización, ya que es muy difícil obtener una composición de partícula uniforme así como también excluir la fuerte interacción metal-soporte^[1-3]. Una predicción de la naturaleza de los sitios activos en dichos catalizadores está fuertemente limitada debido a que las partículas soportadas de los dos metales pueden coexistir como elementos o formar “clusters” de diferentes composiciones. Mate-

1. INTRODUCCIÓN

riales que pueden superar estos inconvenientes y ser utilizados para el desarrollo y evaluación de conceptos son los denominados compuestos intermetálicos ordenados no soportados.

En los compuestos intermetálicos (IMC por sus siglas en inglés), el entorno atómico del metal catalíticamente activo es delimitado en la estructura cristalina debido a enlaces del tipo covalente. Esto conduce a una distribución homogénea de los sitios activos, a una significativa reducción de la segregación y a una química sub-superficie despreciable.

En este trabajo se presenta el estudio del compuesto intermetálico PdGa; involucrado en los procesos de producción de polietileno e hidrógeno. También se presenta el estudio de la aleación B2 FeAl con defectos, en el marco del problema de la fragilización por hidrógeno en metales.

A lo largo de este capítulo se presentan las principales características de los procesos industriales donde estos materiales se hallan involucrados. Se presenta también una introducción a la Física de Superficies y a conceptos relevantes utilizados a lo largo de este trabajo. Por último se detallan las características de los sistemas analizados.

1.2. Catálisis

Berzelius definió el nombre catálisis en el año 1836 para una rama de la química que emplea compuestos llamados catalizadores, los cuales aceleran las reacciones químicas sin ser consumidos en el proceso. La catálisis ha tenido un gran impacto en la sociedad de hoy en día. Sin catalizadores la mayoría de las reacciones desarrolladas en las plantas químicas actuales ocurrirían de manera tan lenta que no serían viables, aún cuando las condiciones de reacción (temperatura y presión) hicieran el proceso termodinámicamente favorable.

Además de la importancia en la industria petroquímica, la catálisis desempeña un rol fundamental en la preservación del ambiente, convirtiendo gases residuales contaminantes en productos menos dañinos para el entorno^[4].

Un catalizador acelera las reacciones químicas disminuyendo las barreras de activación; es decir, introduciendo caminos alternativos para que las reacciones puedan ser llevadas a cabo con barreras de activación más pequeñas. Es impor-

1. INTRODUCCIÓN

tante resaltar que la aceleración de las reacciones no es el único factor clave en la actividad catalítica. Los catalizadores son desarrollados no solo para acelerar las reacciones, estos además deben ser selectivos. En otras palabras, un catalizador debe acelerar la reacción correcta, no solo cualquier reacción. Como consecuencia, la barrera de activación para el producto deseado debe bajarse mucho más que la barrera de los productos no deseados^[5].

La catálisis puede clasificarse en varios tipos, uno de los más importantes es la **catálisis homogénea**, en donde el catalizador y los reactantes conviven en la misma fase. Ejemplos de este tipo de catálisis pueden encontrarse en la condensación de ésteres a poliéster y en la hidroformulación de alquenos a aldehídos (solventes, detergentes, alcoholes).

Otra importante rama de la catálisis la constituye la **biocatálisis**. En esta disciplina, las enzimas son utilizadas como catalizadores bioquímicos. Una de las reacciones más comunes en este campo es la fotosíntesis.

Cuando los reactivos y el catalizador están presentes en diferente fase, tiene lugar la denominada **catálisis heterogénea**. La catálisis heterogénea desempeña un rol clave en la producción a gran escala de plásticos, combustibles líquidos, fertilizantes, fármacos y muchos otros productos con los que convivimos a diario. Otra aplicación importante de esta rama de la catálisis es el control de contaminantes en las emisiones de los automóviles. Dentro de esta clase de catálisis, la mayoría de las reacciones se producen con los reactivos en fase gaseosa mientras que los catalizadores se hallan en fase sólida. Debido a que el proceso de transporte de masa en la fase sólida es lento comparado con los tiempos de reacción, la reacción química suele tener lugar en la interfase gas-sólido, es decir en la superficie de catalizador. El trabajo presentado en esta tesis se centrará mayormente en el estudio de materiales que interviene en procesos que involucran este tipo de interacciones.

1. INTRODUCCIÓN

1.3. Procesos industriales con demanda de avances en el área de catálisis

En las siguientes secciones se describen brevemente los procesos industriales a los que se intenta contribuir mediante la realización de este trabajo. Se presentan detalles generales de los procesos y se destacan las necesidades catalíticas actuales de cada uno de ellos.

Los materiales estudiados en este trabajo intervienen en los procesos de fabricación de polietileno y en la obtención y almacenamiento de hidrógeno de alta pureza. Las características principales de dichos procesos se detallan a continuación.

1.4. Polietileno

El polietileno (PE) fue sintetizado por primera vez por el químico alemán Hans von Pechmann, quien por accidente lo preparó en 1898 mientras calentaba en la estufa diazometano. Cuando sus compañeros Eugen Bamberger y Friedrich Tschirner investigaron la sustancia grasosa y blanca creada, descubrieron largas cadenas compuestas por CH_2 y lo llamaron polimetileno. El 27 de marzo de 1933, en Inglaterra, el polietileno fue sintetizado tal como lo conocemos hoy en día, por Reginald Gibson y Eric Fawcett que trabajaban para los Laboratorios ICI. Lo lograron aplicando una presión de aproximadamente 1400 bar y una temperatura de $170^{\circ}C$, obteniendo un material de alta viscosidad y color blanquecino.

La presión requerida para lograr la polimerización del etileno era demasiado alta, por ello fue fundamental la investigación sobre catalizadores realizada por el alemán Karl Ziegler y el italiano Giulio Natta, que dió origen a los catalizadores Ziegler-Natta y que les supuso el reconocimiento del más famoso premio a la ciencia a nivel mundial, el premio Nobel, en 1963 por su aporte científico a la química. Con estos catalizadores se logra llevar a cabo la polimerización a presión atmosférica y se tiene un gran control del posicionamiento de los átomos en la cadena del polímero.

El PE es un polímero que consiste de una larga cadena de átomos de carbono

1. INTRODUCCIÓN

ligados mediante enlaces covalentes y conectados a dos átomos de hidrógeno. El mismo se desarrolla a partir de la polimerización de n moléculas del monómero etileno.

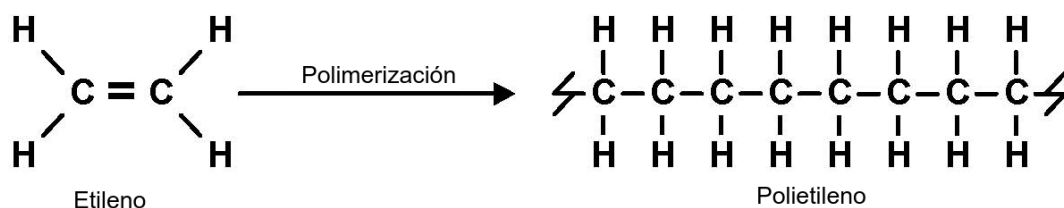


Figura 1.1: Esquema de la polimerización del etileno

La expresión química para el polietileno en su forma más simple viene dada por

$$C_{2n}H_{4n+2} \tag{1.1}$$

donde n representa el grado de polimerización. Existen diferentes clases de PE, dependiendo principalmente de la concentración y distribución de las cadenas que lo componen^[6]. La producción anual total de este polímero excede las 40 millones de toneladas a nivel mundial^[7]. El PE se utiliza en una gran cantidad de materiales sintéticos de bajo costo, dado que posee propiedades interesantes como rigidez y una excelente resistencia química^[6].

La producción industrial del PE es llevada a cabo principalmente a través de dos procesos diferentes. El proceso Ziegler-Natta consiste en la polimerización de etileno utilizando complejos orgánicos y cloruros de metales de metales de transición^[8]. Otros procesos están basados en óxidos metálicos soportados como es el caso del óxido de cromo en el denominado proceso Phillips^[9].

1. INTRODUCCIÓN

1.4.1. Hidrogenación de acetileno

El etileno para la polimerización del polietileno se produce por medio del rompimiento de alcanos ligeros en un craqueador de vapor. El etileno obtenido mediante este proceso debe ser purificado y un paso fundamental para dicha purificación es la hidrogenación selectiva de acetileno a etileno^[10]



La presencia de acetileno (C_2H_2) en el etileno conduce a un envenenamiento del catalizador utilizado en el proceso de polimerización, debido a que el primero se adsorbe en los sitios activos del catalizador, interrumpiendo el proceso de polimerización. Por lo tanto, el contenido de acetileno en la materia prima (etileno) debe ser reducido a niveles bajos del orden de pocas partes por millón.

El proceso de hidrogenación de acetileno, en presencia de etileno, requiere alta selectividad con respecto al acetileno para evitar la hidrogenación del etileno en etano (C_2H_6).^[10,11]

Cuando este proceso es llevado a cabo a niveles industriales, usualmente se desarrollan las siguientes reacciones dentro del reactor

- ① $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$ Hidrogenación de acetileno en etileno
- ② $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ Hidrogenación de etileno en etano
- ③ $nC_2H_2 + (1/2)nH_2 \rightarrow (C_2H_3)_n$ Dimerización y oligomerización (n= 2, 3, 4, ..)

El principal producto de la reacción (3) es el 1,3-butadieno, el cual puede seguir hidrogenándose hasta los denominados hidrocarburos C4, 1-buteno, n-buteno, cis buteno y trans buteno. Los hidrocarburos C6 y los llamados aceites verdes de hidrocarburos superiores también pueden desarrollarse, aunque en pequeñas cantidades. Los depósitos de hidrocarburos y la descomposición de estos, junto con la subsecuente formación de depósitos carbonosos en la superficie del catalizador, conducen a la desactivación del mismo^[11-13].

1. INTRODUCCIÓN

1.4.2. Aspectos técnicos del proceso de hidrogenación

La corriente de etileno proveniente del craqueador de vapor (utilizado para el rompimiento de alcanos ligeros) típicamente no contiene solamente este compuesto, sino que además se hallan presentes compuestos tales como el, propileno, etano, metano, hidrógeno, monóxido de carbono, propino y acetileno. La composición exacta de estos gases depende de la mezcla de los alcanos livianos utilizados y de los parámetros de operación del craqueador de vapor. La corriente de etileno para la producción de polietileno debe entonces ser purificada antes de comenzar el proceso de polimerización.

Los reactores para la hidrogenación de acetileno se posicionan directamente a la salida del craqueador de vapor. La composición de etileno a la salida del craqueador normalmente resulta ser baja (30-40 %). A la salida del reactor de hidrogenación, el contenido es mayormente etileno con un cantidad de acetileno cercana al 1 % y un contenido todavía inferior de hidrógeno^[14,15]. Para reducir aun más el nivel de acetileno presente, suelen colocarse reactores extra ubicados en serie.

Los rangos de temperatura para el proceso de hidrogenación van desde los 300 hasta los 550 K.

1.4.3. Necesidades catalíticas en el proceso de hidrogenación de acetileno

Con el fin de disminuir los costos en la producción del polietileno, se requiere de un catalizador para la hidrogenación de acetileno que sea selectivo (afecte solo al acetileno y no modifique al etileno) y estable (que no se desactive fácilmente bajo las condiciones de la reacción) para reducir la cantidad de acetileno sin hidrogenar una gran cantidad del etileno presente^[16].

Los catalizadores típicos para esta reacción se fabrican a partir de paladio dispersado sobre óxidos metálicos. El paladio metálico exhibe una gran actividad, aunque presenta una baja selectividad. Esta clase de catalizadores se desactivan frecuentemente^[12] bajo las condiciones necesarias para llevar a cabo la hidrogenación, formando depósitos carbonosos resultantes de la policondensación de compuestos no saturados^[17].

1. INTRODUCCIÓN

La modificación de estos catalizadores basados en paladio, añadiendo promotores o aleándolo con otros metales, ha demostrado un aumento en la selectividad y en la estabilidad a largo plazo en este proceso^[18]. Sin embargo, su desempeño catalítico continúa siendo insuficiente por lo que, mejoras adicionales en los mismos conducirán a una disminución en los costos de producción del PE. Además de la necesidad de aumentar la selectividad en estos catalizadores, también son necesarias mejoras en la estabilidad a largo plazo de los mismos.

La desactivación de los catalizadores debida a los depósitos carbonosos, requiere un recambio frecuente de los catalizadores en los reactores de hidrogenación. Los catalizadores nuevos o regenerados presentan una alta actividad y un recalentamiento local del reactor, contribuyendo de esta manera a un aumento en el consumo del etileno y una disminución en la selectividad^[16].

La limitada selectividad de los catalizadores basados en Pd en el proceso de hidrogenación de acetileno puede ser atribuida a la presencia de ensambles de sitios activos en sus superficies^[16,18]. Restringir el tamaño de los sitios activos en estos catalizadores, es decir, evitar la formación de ensambles de átomos de paladio vecinos (también llamado aislación de sitios activos) puede incrementar la selectividad y la estabilidad a largo plazo en los procesos de hidrogenación selectiva. Además de la presencia de átomos de paladio muy próximos entre sí, la formación de hidruros de paladio bajo las condiciones de reacción influye substancialmente en la selectividad. Reducir la cantidad de hidrógeno incorporado dentro del catalizador disminuye el suministro de hidrógeno necesario para la reacción e incrementa la selectividad en el proceso.

1.4.4. Catalizador analizado para el proceso de hidrogenación de acetileno

En este trabajo se estudió, a través del uso de la teoría del Funcional de la Densidad, el desempeño del compuesto intermetálico PdGa bajo algunas de las reacciones que se suceden dentro del proceso de hidrogenación selectiva de acetileno, más precisamente su interacción con el hidrógeno.

El concepto de utilizar IMC con enlaces covalentes, en lugar de aleaciones, representa una manera conveniente de conseguir catalizadores estables a largo pla-

1. INTRODUCCIÓN

zo con propiedades electrónicas y estructurales preseleccionadas^[17]. Los términos “compuesto intermetálico” y “aleación” usualmente se confunden en la literatura. Un IMC es un compuesto químico de dos o más elementos metálicos los cuales adoptan, al menos de manera parcial, una estructura cristalina diferente de la que poseen los elementos constituyentes; es un material metálico de una sola fase y usualmente posee un amplio rango de homogeneidad. Por otro lado, una aleación se define como una mezcla de metales, compuestos intermetálicos, y/o no metales, y por lo tanto puede contener mas de una fase^[19].

Se seleccionó el galio como parte del IMC, debido a que éste es conocido por ser catalíticamente inactivo en las reacciones de hidrogenación y por lo tanto, no debería afectar a los átomos aislados de Pd en el compuesto intermetálico Pd-Ga; es decir el Ga actúa como espaciador y forma una matriz para aislar lo átomos de Pd.

En el IMC PdGa, los átomos de Pd se encuentran separados entre si, y su entorno atómico queda fijo por la estructura cristalina, lo que resulta en una abundancia de sitios aislados de paladio en la superficie. Por otro lado, la interacción covalente entre los átomos de Pd y Ga provee estabilidad in-situ para la estructura cristalina así como también la polarización de los átomos de Pd. Esto debería resultar en un aumento en la barrera de activación para los átomos de hidrógeno, de manera tal que no penetren en el catalizador, previniendo de esta manera la formación de hidrógeno subsuperficial y por lo tanto mejorando la selectividad^[17].

1.5. Hidrógeno

1.5.1. Crisis energética

La crisis relativa a los combustibles fósiles, junto con la necesidad de reducir las emisiones responsables del efecto invernadero han incrementado la necesidad de encontrar nuevas fuentes de energías renovables y no contaminantes.

La necesidad energética se halla en pleno crecimiento a nivel mundial debido al desarrollo de países como China e India, donde se concentra aproximadamente el 40 % de la población mundial. Según datos de la Organización Económica para

1. INTRODUCCIÓN

la Cooperación y Desarrollo, el consumo de energía de estos países representa la mitad del consumo energético a nivel mundial^[20].

La principal fuente de energía en la actualidad son los combustibles fósiles, los cuales son los principales responsables del efecto invernadero. El ciclo de carbono a escala global se halla en un gran desequilibrio debido a las emisiones de CO_2 hacia la atmósfera, producto principalmente (85 %) de la combustión de combustibles fósiles y en menor medida (15 %) a la disminución de áreas verdes por diversos factores como la tala de árboles y edificaciones^[21].

En la actualidad las emisiones de los gases responsables del efecto invernadero continúa creciendo. En las últimas tres décadas, estas emisiones se han incrementado a razón de un 1.6 % por año, con un crecimiento de las emisiones de CO_2 producto de la quema de combustibles fósiles, de un 1.9 % anual^[22]. Las concentraciones de CO_2 en la atmósfera se han incrementado cerca de 100 ppm comparado con el nivel de la era preindustrial, alcanzando valores de 385 ppm en el año 2009.

Surge por esto la necesidad de una revolución real en la manera que producimos y consumimos energía, que involucra mejoras en la eficiencia en la forma de utilizar la energía y desarrollo de nuevas tecnología para fuentes de energía renovables y para el confinamiento sustentable del CO_2 .

1.5.2. Celdas de combustible

Una solución ambientalmente eficiente a la dependencia de los combustibles fósiles son las celdas de combustibles, debido a que su funcionamiento se basa en el aprovechamiento de recursos renovables y es compatible con el medio ambiente.

El principio teórico del funcionamiento de una celda de combustible se remonta a los primeros estudios en electroquímica. En la primera mitad del siglo XIX (1839), Sir William Grove construyó la primera celda de combustible. El reconocimiento de la importancia de este sistema sin embargo, no fue apreciado sino hasta mucho tiempo después en la era de las primeras misiones aeroespaciales.

La celda de combustible es básicamente un generador electroquímico en el cual un combustible (típicamente hidrógeno) y un oxidante (oxígeno o aire) ingresan a la celda, produciendo una corriente eléctrica continua, agua y calor. Existen diferentes tipos de celda de combustible, las cuales suelen clasificarse en base al

1. INTRODUCCIÓN

electrolito utilizado, lo que generalmente afecta directamente el rango de temperatura de funcionamiento, el tipo de iones y la dirección en la que se difunden a través de la celda.

Una celda de combustible típicamente produce un voltaje de entre 0.6 y 0.7 V y corrientes de entre 300 y 800 mA/cm²; por lo tanto, para obtener la potencia y el voltaje deseado, suelen colocarse en serie. Las celdas de combustible además de tener una alta eficiencia eléctrica, con valores en el rango del 50 % y 60 %, pueden ser colocadas de manera modular, permitiendo de esta manera incrementar la potencia generada con considerables ahorros en términos económicos.

Las **celdas de combustible con membrana de intercambio de protones** (PEMFC por sus siglas en inglés) operan mediante oxidación electroquímica, generando electricidad mientras se forma agua. En la figura 1.2 se muestra un esquema del funcionamiento de las mismas.

Comparadas con otros tipos de celdas de combustibles, las PEMFC generan más potencia para un dado volumen o peso de la celda de combustible. El hecho de poseer una buena relación entre el peso de la celda y la potencia generada por la misma, permite que se desarrollen de manera compacta y liviana. Sumado a esto, la temperatura de operación puede llegar a valores inferiores a los 100°C, lo que permite un rápido encendido y el uso de materiales sólidos como electrolitos, lo que implica una construcción más simple y una reducción de los problemas debidos a la corrosión comparado con los electrolitos líquidos, resultando en una prolongación en la vida útil de la celda.

Las celdas de combustible también permiten el desarrollo de vehículos que combinen las ventajas de la baja producción de ruido con la nula emisión de contaminantes. Estas características hacen a las PEMFC el candidato principal para la implementación de este tipo de tecnología en automóviles^[23], siendo una alternativa prometedora a los motores de combustión interna en el corto y mediano plazo. Muchos proyectos sobre celdas de combustible se encuentran actualmente en desarrollo a nivel mundial y los mayores constructores de vehículos se encuentran participando en ellos (Ford, General Motors, Opel, Hyundai, Mitsubishi, Nissan, Peugeot, Toyota, Volkswagen, Fiat, Mercedes Benz, Honda, Mazda y Renault).

1. INTRODUCCIÓN

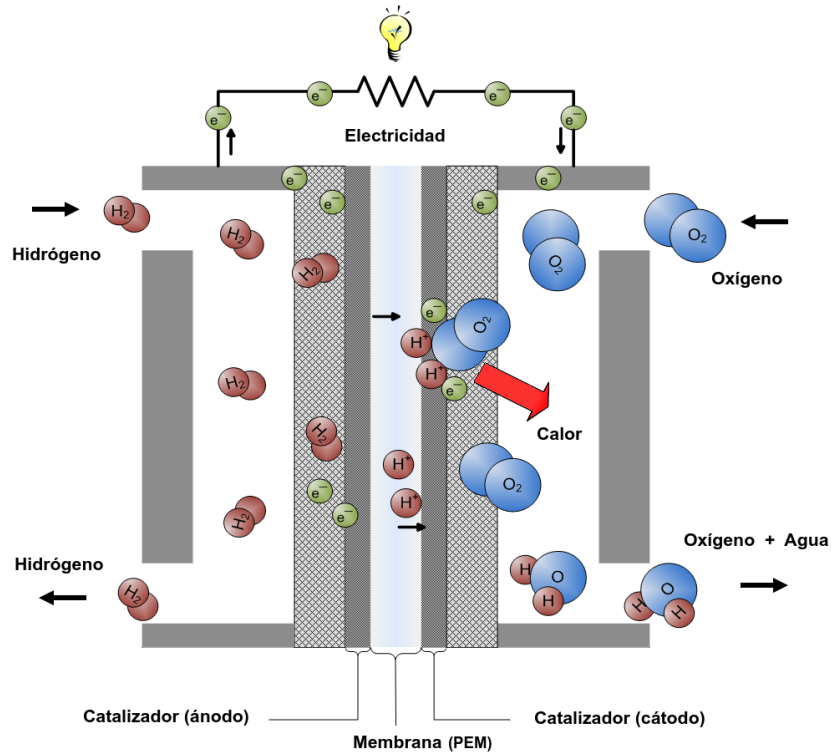


Figura 1.2: Esquema del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

El combustible utilizado en las celdas de combustible debe tener características técnicas de seguridad al menos comparables con las de los vehículos convencionales: alta densidad energética, facilidad en la producción, acumulación y distribución, gran disponibilidad y finalmente la toxicidad deben ser al menos equivalente a la de los combustibles convencionales.

1.5.3. El hidrógeno como combustible

El hidrógeno es ideal para las celdas de combustible con polímeros como electrolito debido a que poseen el mejor desempeño. Sin embargo, el uso de hidrógeno a gran escala presenta problemas relacionados con la facilidad de su obtención a costos bajos, el almacenamiento en vehículos y facilidades para su distribución. Por lo tanto, para la aplicación de esta tecnología a gran escala es necesario resolver previamente dichos inconvenientes.

1. INTRODUCCIÓN

1.5.4. El almacenamiento del hidrógeno

Existen varias maneras de afrontar el problema del almacenamiento del hidrógeno, dado que puede hacerse de manera líquida (-253°C), como gas comprimido (200-700 bar) o en materiales diseñados especialmente para dicho almacenamiento tales como hidruros metálicos y nanotubos de carbono, aunque cada una de estas opciones tienen actualmente desventajas asociadas al costo de almacenamiento o a la seguridad. La elección de la tecnología apropiada depende de la aplicación y representa un compromiso entre características físicas, tecnológicas, económicas y de seguridad. Los requerimientos para un sistema de almacenamiento portátil son obviamente mucho más estrictos que aquellos para un sistema estacionario, dado que las dimensiones y el peso del tanque son restricciones en el caso de los vehículos.

Almacenamiento de hidrógeno en estado gaseoso: La acumulación en forma gaseosa es la manera más simple de almacenar hidrógeno de manera portátil; sin embargo, la baja densidad del hidrógeno es una desventaja, ya que implica que se almacene menos energía por unidad de volumen que con otros gases comprimidos. Debido a esto, el almacenamiento requerirá grandes volúmenes y altas presiones. Los tanques más utilizados para el almacenamiento son de acero y estos operan a presiones por debajo de los 200 bar. Este hecho los hace poco prácticos debido a la baja energía específica del hidrógeno (0.4-0.5 KWh/Kg), lo cual constituye un inconveniente para su implementación en vehículos. El desarrollo en la actualidad de tanques ultraligeros con recubrimientos metálicos o termoplásticos capaces de operar a presiones más elevadas (350-700 bar) representa un progreso considerable.

Almacenamiento de hidrógeno en estado líquido: El hidrógeno puede ser también almacenado en forma líquida. Debido al bajo punto de ebullición del hidrógeno (aproximadamente -253°C), se requieren recipientes criogénicos para mantener tan bajas temperaturas. Este método posee la ventaja de que puede almacenarse energía con alta densidad en un contenedor de menor peso para igual cantidad de energía almacenada mediante otros métodos. Sin embargo las bajas temperaturas requeridas acarrearán problemas de seguridad, además del hecho de

1. INTRODUCCIÓN

que en la licuefacción se consume una alta fracción de energía almacenada (aproximadamente el 30 %), comparado con un el 4-7 % del costo de almacenarlo como gas comprimido. Los tanques se diseñan con el fin de minimizar la transmisión de calor y consisten en una doble coraza metálica con una sección de vacío entre medio a fines de mejorar la aislación. La complejidad del sistema y el alto costo de manufacturación de los mismos, representan en la actualidad una gran desventaja.

Almacenamiento en forma sólida como hidruros metálicos: El hidrógeno puede ser también almacenado en forma de hidruros, aprovechando la habilidad de éste para crear enlaces químicos con diferentes metales y aleaciones, penetrando dentro del metal y ocupando sitios intersticiales. Desarrollos tecnológicos en este área están siendo llevados a cabo en la actualidad, tratando de mejorar tanto la cinética del proceso de absorción y desorción, como los costos de manufacturación de estos materiales.

1.5.4.1. Necesidad de innovación en materiales para el almacenamiento de hidrógeno

La falla en los materiales es un problema universal, especialmente en situaciones dónde estos se hallan expuestos a altas temperaturas, altas presiones o entornos corrosivos. Un ejemplo de este comportamiento puede encontrarse en el acero, el cual se degrada frecuentemente debido a la adsorción disociativa de gases con contenido de hidrógeno, como H_2 o el vapor de H_2O . Esto produce que los átomos de H adsorbidos en la superficie del acero penetren subsecuentemente en el “bulk” del material. El hecho de incrementar la concentración de hidrógeno altera las propiedades mecánicas del acero, lo cual deriva en un fenómeno conocido como **fragilización por hidrógeno**. La fragilización por hidrógeno puede ser definida como la pérdida de ductilidad, o dicho de otra manera, la pérdida de capacidad de absorber energía mecánica debido a la presencia de hidrógeno. Aunque originalmente este fenómeno fue reportado para aceros, es bien conocido en la actualidad que la mayoría de las aleaciones metálicas sufren, en algún grado, degradación de sus propiedades mecánicas debido a la presencia del hidrógeno.

El hidrógeno puede convertirse en un combustible práctico y no contaminante

1. INTRODUCCIÓN

en el futuro. El potencial uso de acero en el almacenamiento y distribución de este combustible convierte a la fragilización por hidrógeno en un problema crítico. Los aspectos económicos y de seguridad asociados con las fallas mecánicas de los materiales impulsan el desarrollo de nuevos cubrimientos para proteger al acero de dicha fragilización, y de esta manera, aumentar tanto la vida útil como los niveles de seguridad obtenidos con este material.

Se han realizado muchas investigaciones dirigidas específicamente al entendimiento de como el hidrógeno afecta las propiedades mecánicas del acero. Debido a la gran movilidad que el H presenta en una gran variedad de materiales huésped, éste tiende a difundirse rápidamente hacia regiones de alta resistencia a la tracción, quedando atrapado cerca de microfisuras^[24]. Como el hidrógeno se acumula en esas regiones críticas, las propiedades mecánicas del "bulk" se ven alteradas a través de diferentes mecanismos. En el hierro, una combinación del aumento de descohesión^[25,26] y plasticidad localizada de H^[27], operan en conjunto para fragilizarlo, conduciendo a un segundo fenómeno como la propagación de grietas^[28], fractura intergranular^[28] o ampollamiento^[28].

En estos últimos años, los intentos para evitar el fenómeno de fragilización por hidrógeno en el Fe, se han enfocado en considerar distintas aleaciones y se ha analizado la interacción de éstas con el hidrógeno^[29-39]. Si bien se han logrado mejoras con respecto al Fe solo, el problema continúa aún lejos de haber sido resuelto.

1.5.4.2. Material analizado para disminuir el efecto de fragilización por hidrógeno

Los aluminuros de metales de transición son una clase tecnológicamente importante de aleaciones. Mientras que hay una base de conocimientos empíricos de estos materiales no hay aún un entendimiento microscópico de sus diagramas de fases. Responder a las preguntas sobre estabilidad de una aleación y la competencia entre las diferentes fases es un desafío que requiere amplia información de los sistemas^[40].

Numerosas aplicaciones tecnológicas requieren el uso de la aleaciones intermetálicas. Es posible obtener nuevos materiales cambiando la estequiometría de

1. INTRODUCCIÓN

las aleaciones intermetálicas y sus estructuras cristalinas. Es importante hallar un aleación que permanezca fuerte a altas temperaturas y dúctil a bajas temperaturas. De particular interés son los aluminuros de metales de transición, por ejemplo FeAl, NiAl y CoAl, que son resistentes a la corrosión y oxidación y tienen interesantes propiedades magnéticas^[41].

Los aluminuros de hierro son candidatos para materiales estructurales de alta temperatura debido a su excelente resistencia a la oxidación y a la sulfidación^[42]. Sin embargo, la principal desventaja de estos aluminuros es su pobre ductilidad a temperatura ambiente, lo cual ha limitado su uso como material en ingeniería. El origen de esta pobre ductilidad es atribuido a la fragilización por hidrógeno. La fragilización de los aluminuros de hierro se ha asociado a su pobre tensión de clivaje y a la debilidad en los bordes de grano. Muchos métodos han sido propuestos para minimizar la fragilización tales como recubrimientos con óxido^[43], tratamientos térmicos y aleaciones con elementos pasivos^[44].

En este trabajo se estudió a través del uso de la teoría del Funcional de la Densidad, los cambios que provoca la interacción con el hidrógeno en la estructura electrónica y enlaces de la aleación B2 FeAl con defectos.

1.5.5. Producción in-situ de hidrógeno

Debido a los inconvenientes que existen con el almacenamiento de hidrógeno en sus distintos estados, se está trabajando en diferentes alternativas, y una de las más prometedoras parece ser la producción a in-situ de hidrógeno de alta pureza, a partir de combustibles líquidos. Este concepto representa la solución más atractiva a los problemas concernientes al manejo y almacenamiento de H_2 ^[45]. Distintos combustibles líquidos se han considerado como candidatos aunque la alternativa que más expectativa ha despertado es el reformado de metanol^[45,46]. Un gran número de fabricantes de vehículos se hallan interesados actualmente en utilizar el Metanol como una fuente de H_2 portátil y segura para manejar, dado que además este combustible tiene la ventaja de poseer bajo costo y es posible sintetizarlo a partir de diversas fuentes^[47]. A pesar de que la mayor parte del Metanol hoy en día es obtenido a partir del gas natural, este puede ser obtenido también a partir de recursos renovables como la madera. El Metanol es considerado en la

1. INTRODUCCIÓN

actualidad la mejor fuente de hidrógeno dentro de los combustibles líquidos de alta energía, debido a que posee una gran tasa hidrógeno-carbono, un punto de ebullición bajo y además es fácil de almacenar de manera segura^[48].

1.5.5.1. Hidrógeno a partir de Metanol

El hidrógeno puede ser obtenido a partir del Metanol a través de diferentes procesos:

Descomposición^[49-51]:



Oxidación Parcial de Metanol (POM por sus siglas en ingles)^[52,53]:



Reformado de Metanol por vapor de agua (MSR por sus siglas en ingles)^[54-58]:



La descomposición es una reacción altamente endotérmica, que produce una cantidad considerable de CO como subproducto, el cual debe ser eliminado debido a que de lo contrario los electrodos de platino de las PEMFC se dañan de manera irreversible^[45].

El reformado por vapor es también una reacción endotérmica y por lo tanto debe suministrarse energía extra para llevarse a cabo; sin embargo, este proceso puede producir H_2/CO en una tasa molar de 3 a 1.

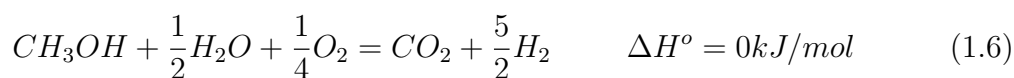
La oxidación parcial es una reacción exotérmica que puede generar 2 moles de H_2 por mol de combustible, sin embargo el calor producido puede inducir la sinterización de partículas y por lo tanto la desactivación del catalizador. Tanto el proceso MSR como el de POM producen CO como sub-producto, el cual general-

1. INTRODUCCIÓN

mente es eliminado a través de una oxidación preferencial (PrOx, por sus siglas en inglés). Dicha PrOx permite reducir la concentración de CO en el gas reformado desde un 1% hasta menos de 10ppm. Alternativamente al reactor de PrOx, el hidrógeno puede ser purificado en el reactor de reformado mismo, agregando en este último una membrana de Pd.

El empleo de un etapa extra en la eliminación de CO implica que el proceso sea más complejo^[59-61] y reduce las posibilidades de implementar esta tecnología a escala global. Es por eso que se busca desarrollar un proceso de producción de hidrógeno a partir de Metanol con un alto rendimiento y con ausencia de CO.

Recientemente se ha propuesto un nuevo proceso para la obtención de hidrógeno basado en la combinación de las reacciones POM y MSR, llamado **Reformado Oxidativo de Metanol por vapor de agua**^[45,55,62] (OMSR por sus siglas en inglés).



En este proceso, la tasa de los tres reactantes puede ser elegida de manera tal que el calor de la reacción total sea prácticamente neutral, lo que significa que el calor necesario para mantener el reformado de vapor es suministrado por la reacción POM. Este proceso tiene la ventaja de que implica un sistema más simple^[61] y, cuando es llevado a cabo con el catalizador y condiciones indicadas, puede producir hidrógeno conteniendo concentraciones muy pequeñas de CO^[52]. El OMSR permite obtener grandes concentraciones de hidrógeno (hasta un 65% utilizando aire como oxidante) y comparado con el proceso MSR, tiene la ventaja de un menor volumen de reactor y un diseño más simple del mismo^[63].

1.5.5.2. Necesidades catalíticas en el proceso OMSR

La investigación de catalizadores para el proceso de OMSR es relativamente reciente y la literatura sobre el tema se limita prácticamente a los últimos 10 años. Los catalizadores utilizados en este proceso están generalmente basados en cobre dispersos en una matriz oxidativa, como el caso del ZnO^[64], Al₂O₃^[65],

1. INTRODUCCIÓN

ZnO/Al_2O_3 ^[61], ZrO_2 ^[66], CeO_2 ^[62] y MnO_x ^[67]

La desventaja que presentan estos catalizadores soportados radica en que la composición de la superficie del catalizador no siempre está bien definida. Además poseen una estabilidad estructural inferior a los catalizadores no-soportados y son más propensos a la desactivación.

1.5.5.3. Catalizador analizado para el proceso de OMSR

Recientemente Rameshan y col. realizaron un estudio XPS del MSR en el IMC PdGa^[68]. Ellos reportaron que el PdGa es un catalizador pobre y no selectivo en dicho proceso; sin embargo, es altamente selectivo con respecto al CO_2 y activo en presencia de O_2 . Por lo tanto, este catalizador no-soportado puede ser utilizado en procesos oxidativos de reformado de Metanol por vapor de agua para la obtención de hidrógeno.

El concepto de utilizar IMC con enlaces covalentes en lugar de aleaciones es un camino adecuado para la obtención de catalizadores estables a largo plazo con estructura electrónica preseleccionada y propiedades estructurales locales^[17,69–72].

En este trabajo se estudió a través del uso de la teoría del Funcional de la Densidad, el desempeño del compuesto intermetálico PdGa bajo algunas de las reacciones que se suceden dentro del proceso OMSR, más precisamente su interacción con el CO, el cual es un subproducto del mencionado proceso.

1.6. Aleaciones metálicas

Una superficie compuesta de dos metales frecuentemente exhibe propiedades únicas. Materiales que contienen mezcla de metales introducen nuevos giros en la discusión de la estructura superficial. Considerando un cristal simple formado por dos metales que forman un verdadero compuesto intermetálico, este podría exhibir una estructura superficial parecida a aquélla del cristal monometálico. La composición de la superficie dependerá de la composición del “bulk” y del plano expuesto.

No todas las combinaciones de metales forman IMC. Algunos metales tienen límite de solubilidad en otros metales. Además, la solubilidad de un dado metal

1. INTRODUCCIÓN

puede ser diferente en el “bulk” que en su superficie. Esto es, si la energía superficial de uno de los componentes de la aleación es más baja que la del otro, la especie de baja energía superficial segrega hacia la superficie; generando un enriquecimiento en la concentración de la superficie cuando se la compara con la del “bulk”. Muchas aleaciones muestran algún grado de segregación y enriquecimiento de una componente en la superficie. Para aleaciones binarias AB, la fuerza relativa de las interacciones A – A, B – B y A – B así como los tamaños relativos de A y B determinan si la formación de la aleación es exotérmica o endotérmica. Estos valores relativos determinan si la segregación ocurre. En resumen, se esperaría segregación superficial a menos que la formación de la aleación sea altamente exotérmica y exista un buen ajuste de los radios atómicos^[73].

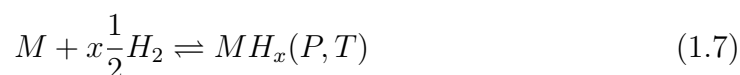
Puesto que los sitios en una superficie exhiben diferentes fuerzas de interacción con los adsorbatos, y además estos sitios presentan arreglos ordenados, se espera que los mismos se enlacen en sitios bien definidos. La interacción entre los adsorbatos puede aumentar el orden del recubrimiento. En efecto, estas interacciones pueden conducir a transiciones de fase en la capa superior^[74].

El sistema aleación-hidrógeno es complejo de describir y necesita de una consideración especial. Estando compuesto por más de una clase de átomo, la red cristalina tiene en general, una estructura compleja conteniendo muchas clases de sitios intersticiales con diferentes configuraciones tanto, químicas como geométricas de los átomos vecinos. En las aleaciones desordenadas o amorfas, pueden existir variaciones casi continuas de las configuraciones. Por lo tanto, se puede esperar que los átomos de hidrógeno sean distribuidos en diferentes estados de energías.

Solamente dos tipos de sitios intersticiales (octaédrico (O) y tetraédrico (T)) serán considerados debido a que ellos son los únicos que habitualmente son ocupados por átomos de H. En una red fcc, los sitios T y O están rodeados por tetraédros y octaédros regulares de átomos metálicos, respectivamente. En la red bcc, un sitio O está rodeado por un octaédro fuertemente distorsionado, teniendo dos átomos metálicos a una distancia mucho menor que los restantes cuatro. Un sitio T está rodeado por cuatro átomos formando un tetraédro distorsionado, teniendo dos de ellos a una distancia cercana^[75]. Los efectos de los átomos de soluto sustitucionales sobre la solubilidad de hidrógeno en metales han atraído la

1. INTRODUCCIÓN

atención de muchos investigadores desde los comienzos de 1930, principalmente en conexión con aplicaciones prácticas de aleaciones de Pd, pero aún no se ha logrado un entendimiento completo. Las aleaciones metálicas que reaccionan selectiva y reversiblemente con hidrógeno gaseoso a una dada presión y temperatura, forman fases denominadas hidruros de acuerdo a la fórmula química general:



y pueden ser utilizadas en numerosas aplicaciones tecnológicas. En particular, (i) la selectividad por el hidrógeno permitiría la separación de otras impurezas en el gas; (ii) la dependencia de la presión de formación y descomposición del hidruro con la temperatura permitiría la invención de un sistema compresor controlado por esta última; (iii) la reacción reversible permitiría almacenar hidrógeno en fases sólidas a presiones y temperaturas convenientes, compitiendo con otras alternativas si la fracción en peso y volumen resultan elevadas.

El uso de aleaciones metálicas formadoras de hidruros ha despertado interés y su estudio apunta principalmente a aumentar la capacidad de almacenar hidrógeno, adecuar la temperatura y presión de la reacción reversible, minimizar la degradación y reducir los costos. Esto es debido a que existe una relación funcional conocida entre la temperatura y la presión necesarias para la formación/descomposición de la fase hidruro, y a que es posible modificar esa función con el agregado de otros elementos a la aleación, se podría así “diseñar” aleaciones que reaccionen con hidrógeno en determinadas condiciones de presión y temperatura. Luego, cambiando la temperatura de operación de una aleación previamente hidrurada se podría modificar la presión de hidrógeno gaseoso dentro del recipiente que lo contiene^[76].

El estudio y adecuación de propiedades de una aleación capaz de servir como medio de compresión del gas por su simple interacción, sin partes móviles complejas ni riesgos de fugas, hacen que las aleaciones formadoras de hidruros resulten materiales que merezcan ser estudiados para estas aplicaciones. Los problemas a resolver en este campo son:

- Obtener aleaciones de bajo costo, tanto por los elementos utilizados como por la metodología de preparación.

1. INTRODUCCIÓN

- Aumentar la velocidad de reacción con hidrógeno, minimizar la degradación por ciclado y la contaminación superficial.
- Extender el rango de compresión para minimizar el número de etapas de diferentes aleaciones necesarias para obtener una relación de compresión de acuerdo a la estimación de necesidades futuras: presiones finales de 300 bar, temperaturas disponibles entre 10 y 90° C.

La reacción mayoritariamente selectiva del hidrógeno con las aleaciones formadoras de hidruro motivan doblemente el interés en el tema, ya que pueden ser utilizadas como etapas de separación de impurezas si la capacidad de reacción con las mismas es baja.

El almacenamiento de hidrógeno representa un problema debido a su baja densidad (1 kg de hidrógeno en CNPT ocupa 11 m^3). Por lo tanto, la energía por unidad de volumen resulta muy baja. Se requiere un método que densifique al hidrógeno y que permita transportarlo en forma segura y no muy costosa, de modo que pueda ser llevado a bordo de los vehículos sin inconvenientes y sin agregarle peso adicional.

Tenemos el clásico cilindro de acero relativamente barato, que se prueba a 300 bar y se llena a menos de 200 bar en la mayoría de los países. La masa de hidrógeno contenida está en el orden del 1,2 % de la masa del cilindro. Se han desarrollado tanques de alta presión hechos con materiales compuestos reforzados con fibra de carbono que se prueban a 600 bar y se llenan hasta 450 bar para uso regular. Pero necesitan un recubrimiento interior especial para evitar que el hidrógeno a alta presión reaccione con el polímero. En consecuencia, otra manera de abordar el problema es usar tanques de aluminio inerte al hidrógeno y reforzados con recubrimientos exteriores de fibra de carbono diseñados para maximizar la relación resistencia/peso.

El material ideal para un cilindro de alta presión debe tener una alta resistencia a la tracción (no necesariamente isotrópica), baja densidad y, no debe reaccionar con el hidrógeno o permitir que difunda en él^[76].

Las medidas de propiedades físicas, tales como el calor específico electrónico, la susceptibilidad magnética, la resistencia eléctrica, la potencia termoelectrónica, la fotoemisión, etc., muestran una gran variación con la concentración de hidrógeno;

1. INTRODUCCIÓN

esta que puede ser atribuida simplemente a la expansión de la red. De esto es claro que, el H perturba fuertemente la estructura electrónica de los metales anfitriones. Aunque los detalles difieren de un metal a otro, el cuadro general es que el electrón $1s$ que acompaña al núcleo del H entra en las bandas s y p del metal anfitrión cambiando la densidad de estados en la superficie de Fermi y causando desfasajes en las energías de enlace.

Debido a que la energía electrónica de las bandas son afectadas existen interacciones de largo rango entre los hidrógenos disueltos, y debido al apilamiento de los electrones de Fermi cerca del núcleo de H, hay además interacciones de corto-rango entre los átomos de H.

El máximo y omnipresente efecto del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas es la fragilización. Esto significa que con algunos hidrógenos disueltos en el metal, es necesario menos trabajo para causar una fractura mecánica para una dada historia carga-tiempo. Este decrecimiento puede manifestarse en una disminución en la resistencia de elongación (fatiga) para causar una fractura, por la disminución de la carga estática que puede soportar el metal, por un decrecimiento en el número de ciclos de carga, o por un incremento en la velocidad de propagación de la fisura. Es importante reconocer que los efectos del hidrógeno son complejos y mutuamente interactuantes con la distribución de impurezas, la micro estructura y distribución de fase, la historia mecánica previa, la química y la geometría de la superficie para una dada composición de la aleación. Para algunos metales contener una parte por millón de H (por ejemplo en aceros fuertemente tensionados) es suficiente para desarrollar una fragilización catastrófica^[77]. Para otros, se requieren concentraciones suficientes para sustentar la formación de hidruros para lograr generar una fragilización seria.

El factor más importante es la habilidad de disolver hidrógeno para lesionar la fuerza de enlace entre átomos metálicos. Este efecto puede manifestarse en sí mismo por una reducción de la fuerza para la separación normal (es decir, co-lineal) de dos porciones de un cuerpo, induciendo la fácil propagación de una hendidura de clivaje o por reducción de la fuerza necesaria para la emisión continua de dislocaciones de borde. Cúal de estos mecanismos ocurre, o que combinación de ellos tiene lugar en cualquier instante depende de muchos factores.

1. INTRODUCCIÓN

1.6.1. Defectos puntuales

El arreglo de los materiales cristalinos reales no es perfecto y se desvían de la periodicidad de maneras diferentes; es decir, tienen defectos. Los defectos toman parte en los cambios de las propiedades en los sólidos como la conductividad eléctrica, el límite elástico o la resistencia a la rotura. Estas imperfecciones de la red se pueden clasificar de acuerdo a su dimensionalidad^[78-80] en:

- **Puntuales:** provocan una desviación de la periodicidad de la red en la proximidad de unos pocos átomos.
- **Lineales:** se extienden como una red bidimensional en el cristal.
- **Superficiales:** se extienden a través de superficie y son el efecto de una acumulación de defectos de línea.

Si en un lugar donde antes había un átomo ahora no hay nada entonces al defecto se lo denomina **vacancia**. En el caso de aleaciones metálicas uno de los átomos del componente huésped puede ser removido y ocupado por otro elemento metálico no perteneciente a la aleación (impureza) de dimensiones similares, en este caso se dice que es un defecto **substitucional**. Ahora, en el caso de que un átomo del mismo compuesto esté ocupando el lugar de otro elemento, el defecto se denomina **antisitio**

Otra clase de defecto se presenta cuando la impureza tiene dimensiones más pequeñas que el material huésped, en este caso es muy factible que éste se aloje en los huecos del metal; a tales defectos se lo denominan **defectos intersticiales**^[78-81]. En la Figura 1.3 se ilustran los diferentes tipos de defectos puntuales antes mencionados. En este trabajo se han considerado defectos del tipo vacancias y antisitios.

1. INTRODUCCIÓN

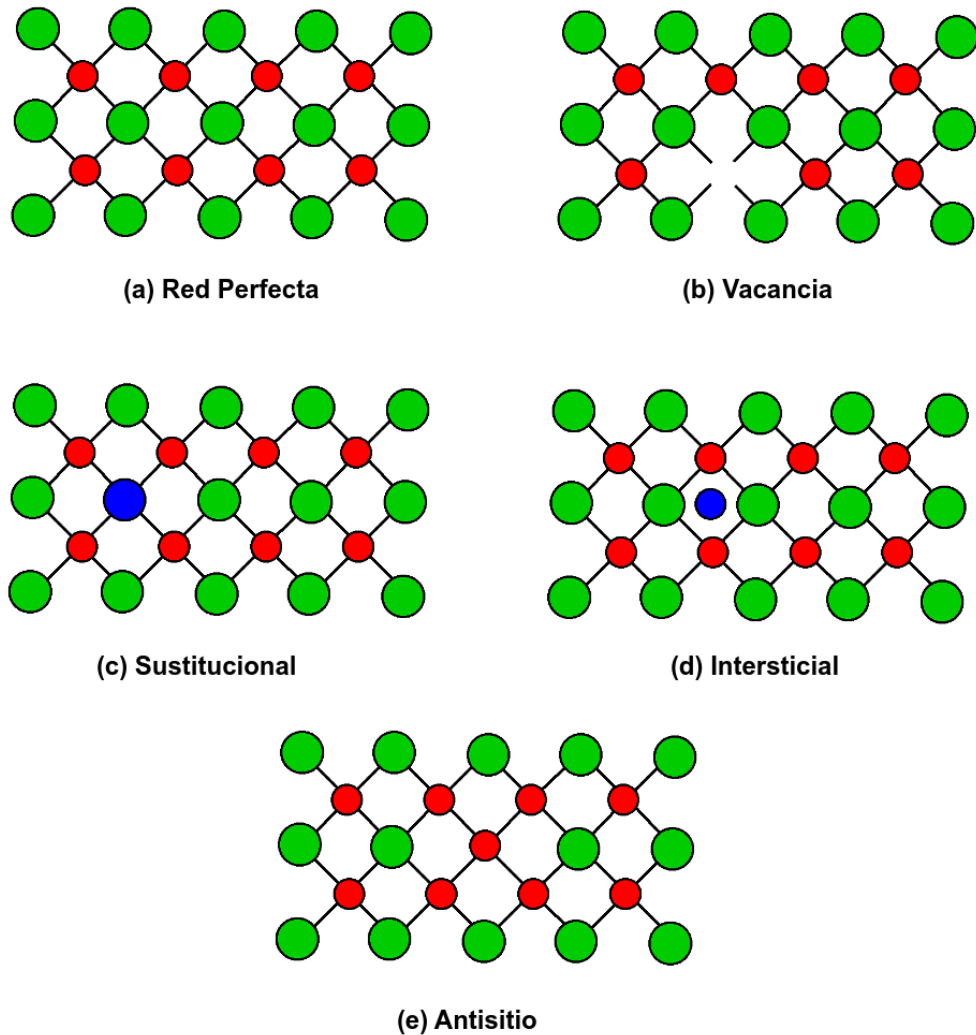


Figura 1.3: Diferentes tipos de defectos puntuales en las redes cristalinas.

1.6.2. Absorción en aleaciones metálicas

La absorción de hidrógeno gaseoso por una superficie limpia de metal se puede resumir en tres pasos:

- ① **Adsorción física:** cuando un átomo o una molécula se aproximan a la superficie son atraídos a la misma por fuerzas de van der Waals.
- ② **Quimisorción:** la molécula adsorbida físicamente se disocia y sus átomos

1. INTRODUCCIÓN

se unen a los átomos del metal por enlaces covalentes

- ③ **Absorción:** los átomos (no pertenecientes al metal) que alcanzan la suficiente energía como para superar la barrera de energía potencial de la superficie pueden entrar en el metal como un soluto intersticial.

Frecuentemente, las redes metálicas en sí mismas pueden acomodar un número grande de átomos de H en sitios intersticiales bajo cambios estructurales [11]. El hidrógeno reacciona con elementos de la mayoría de los grupos del sistema periódico para formar hidruros. Según el tipo de enlace del hidrógeno con el metal, se clasifican en tres categorías:

- **Iónicos o salinos :** sus propiedades físicas son generalmente similares a las del correspondiente metal. Las características que tienen en común son: alta entalpía de formación, alto punto de fusión y alta conductividad eléctrica en estado fundido. Ejemplos: LiH , MgH_2 , compuestos de metales y tierras raras alcalinas.
- **Covalentes:** en general, se forman a partir de metales a la derecha del grupo VIII B. Sus propiedades reflejan las débiles fuerzas de van der Waals entre moléculas covalentes. Las propiedades son: bajo punto de fusión y ebullición (los que son líquidos y gaseosos) y térmicamente inestables (los sólidos). Ejemplos: CH_4 y AlH_3 .
- **Metálicos:** formado por metales de transición. Se forman a partir de elementos del grupo III B al VIII B de la tabla periódica (incluidos lantánidos y actínidos). El H forma enlace metálico con el metal de transición y es reconocido como elemento aleante en el que el electrón es transferido a la banda de conducción. Presentan propiedades metálicas (lustre, dureza, conductividad). En general son mucho más frágiles que los metales. La estructura cristalina es la del metal típico con átomos de H en los sitios intersticiales y por esta razón también son llamados hidruros intersticiales, con los átomos de H ubicados en los huecos octaédricos o tetraédricos de la red metálica, o en una combinación de ambos.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a que el volumen de un átomo de hidrógeno, en base molar, es cercano a $0.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, mucho más pequeño que el volumen molar de un metal de transición (MT), la expansión observada de una red metálica después de la disolución de hidrógeno es evidencia de que la solución no es sustitucional. Que el hidrógeno ocupa posiciones intersticiales en la red del metal ha sido demostrado por difracción de neutrones en varios casos e inferidos por otras evidencias en otros [17]. La estructura cúbica centrada en las caras (fcc) tiene un sitio octaédrico por átomo metálico (en $1/2, 0, 0$, y posiciones equivalentes), y dos sitios intersticiales tetraédricos por átomo metálico (en $1/4, 1/4, 1/4$ y posiciones equivalentes). La red cúbica centrada en el cuerpo (bcc) tiene tres sitios intersticiales octaédricos por átomo metálico (en $1/2, 1/4, 0$ y posiciones equivalentes). En la red fcc las posiciones octaédricas tienen un gran volumen libre, mientras que en la red bcc los sitios tetraédricos son los de mayor tamaño.

Puesto que el hidrógeno cambia la estructura electrónica local y global del metal en el cual reside, tal como un incremento en la separación media de los átomos del metal anfitrión, no es sorprendente encontrar que la fuerza de cohesión entre los átomos metálicos sea afectada por el hidrógeno. Hasta ahora, resulta muy complicado medir este efecto, pero muchas aproximaciones teóricas concuerdan en que el hidrógeno reduce la fuerza cohesiva en metales de transición.

1.7. Física de Superficies

La Física de Superficies es una rama de la Física del Estado Sólido, que estudia las propiedades de las últimas capas atómicas de un material. Estas son las que forman la interfase entre el material y el medio que lo rodea. Como en el estudio de sólidos, el máximo objetivo es establecer el entendimiento de las relaciones entre las propiedades, la composición y la estructura. Hay muchas razones para esperar que una superficie sólida tenga diferentes propiedades respecto del “bulk” del mismo material y eso provee un incentivo para los físicos de inquirir y tratar de entender dicho comportamiento.

Existen muchos procesos de trascendencia tecnológica los cuales dependen del uso de superficies sólidas y que pueden ser mejorados de alguna manera si el rol de la superficie pudiera ser entendido totalmente^[82]. La formación de una

1. INTRODUCCIÓN

superficie a partir de un cristal sólido es un evento lleno de tensión. Los enlaces deben romperse y no todos los átomos de la superficie tienen el total de sus compañeros de coordinación. Además, los átomos de la superficie se encuentran a sí mismos en una situación de alta energía comparados con los que están en el “bulk” y finalmente relajan. Aún en superficies planas, tales como los planos de bajo índice, las capas superiores del cristal reaccionan en la formación de una superficie con cambios en su geometría de enlace. Estos cambios son conocidos como relajaciones^[73]. La relajación retiene la simetría del arreglo atómico paralelo a la superficie pero cambia su espaciado normal. Esto puede resultar en un cambio en las propiedades de la misma porque, por ejemplo, podría crearse un dipolo eléctrico en el borde.

Un disturbio más extremo ocurre cuando la superficie de átomos se reordena en una estructura con simetría enteramente diferente de la del “bulk”. Este fenómeno se llama reconstrucción. Esta reconstrucción modifica la simetría cerca de la superficie y afecta a todas sus propiedades como por ejemplo: las vibraciones atómicas, los comportamientos químicos, ópticos y electrónicos.

Diferentes tipos de procesos de gran interés científico y tecnológico ocurren en las superficies, como por ejemplo la emisión termoiónica, el crecimiento de cristales, las reacciones químicas, la catálisis y la fractura por fragilización. Tres diferentes razones juegan un rol importante de creciente interés en la Física de Superficies. En primer lugar, la teoría tanto de estructura electrónica de bandas como el enlace químico en el “bulk” del sólido han sido lo suficientemente exitosas al predecir propiedades en sólidos iónicos y sus defectos. Segundo, las presiones tecnológicas se han vuelto más urgentes y las técnicas computacionales accesibles. La tercera es más histórica, pero es sin embargo crucial. Esta se desarrolla en asociación con el interés en investigación espacial de técnicas para el logro de ultra alto vacío.

1.7.1. Composición y estructura de la superficie

Las primeras preguntas a ser evaluadas acerca de una superficie son: ¿qué átomos están presentes y en qué concentración? y ¿cómo están los átomos enlazados unos a otros?. Habiendo determinado que tipos de átomos están presentes en la

1. INTRODUCCIÓN

superficie, el siguiente problema importante es descubrir su ordenamiento respecto de los otros y respecto de los subyacentes en el sólido. Hay dos partes en este problema, la determinación de la simetría del orden atómico de la superficie y la determinación de los detalles de las posiciones atómicas. En investigaciones de “bulk”, la primera se lleva a cabo mediante la observación de patrones de difracción. Dichas observaciones dan información acerca de la simetría de la celda unidad, de su tamaño y de su forma. La última involucra medidas de la intensidad de los rayos difractados y la comparación de esas intensidades con aquellas predichas por modelos de la estructura^[82].

Un cristal perfecto puede ser cortado a lo largo de cualquier ángulo arbitrario. Las direcciones en la red son indicadas por índices de Miller. Estos están relacionados con las posiciones de los átomos en la red. Las direcciones están unívocamente determinadas por un conjunto de tres (fcc, bcc, diamante) o cuatro (hcp: hexagonal compacta) números racionales; las superficies hcp pueden además ser definidas por tres índices únicos. Un plano de átomos está unívocamente definido por la dirección normal al mismo. Los planos más importantes para el estudio son los de bajo índice^[73].

1.7.2. Propiedades de la superficie

Las propiedades de la superficie están relacionadas con su composición y estructura. A continuación se describen estos aspectos en detalle.

1.7.2.1. Estructura electrónica

El cálculo de los estados electrónicos de una superficie está destinado a ser más complejo que el correspondiente cálculo para los electrones dentro del sólido. La complejidad radica en que los últimos electrones están libres de moverse en el potencial establecido por el arreglo de núcleos y electrones interiores (electrones del “core”). Además, los electrones en movimiento se repelen unos a otros. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger tiene que ser resuelta para un potencial periódico de muchos cuerpos. Esto raramente es posible analíticamente. Se utilizan varias aproximaciones cuyas complejidades dependen de las propiedades físicas a describir y la exactitud necesaria para comparar con medidas experimentales. La

1. INTRODUCCIÓN

teoría de electrones libres trata con arreglos de “cores iónicos” cargados positivamente (en un cristal), como un potencial, generalmente atractivo, rodeado por un gas de electrones libres. Dicha teoría se puede mejorar teniendo un potencial periódico débil sobrepuesto al potencial uniforme del sólido. Aproximaciones aún mejores son aquellas que utilizan pseudopotenciales o “tight-binding”.

Se espera que las funciones de onda de los electrones de un sólido sean diferentes en la superficie y en el interior y, realmente esto es lo que sucede. Esta diferencia es importante en una variedad de contextos, por ejemplo, ésta afecta la manera en la cual un átomo adicional se enlaza a la superficie, la emisión de electrones en el vacío y los detalles del proceso de difracción de electrones. Es posible utilizar tanto técnicas teóricas como experimentales para la evaluación de densidades de estados y relaciones de dispersión de las excitaciones de la superficie. Una vez que la superficie cristalográfica se conoce, las propiedades electrónicas de diferentes tipos de superficies pueden ser predichas teóricamente. Si la cristalografía no está determinada entonces la tarea es más sustancial, porque la autoconsistencia permite a los átomos moverse para minimizar la energía libre del sólido y su superficie. Es posible obtener información detallada de las propiedades electrónicas de superficies de grandes áreas por medio de difracción de electrones de baja energía y fotoemisión de electrones. La espectroscopia de un solo electrón es posible mediante espectroscopia de efecto túnel, lo cual es una poderosa ayuda en la determinación y ubicación de estados localizados de la superficie.

1.7.2.2. El proceso de adsorción

Cuando la interacción entre la superficie (adsorbente) y la partícula que se aproxima (adsorbato) conduce a una situación en donde la partícula se mantiene a una distancia pequeña de la superficie, se dice que se ha producido un proceso de adsorción.

El proceso de adsorción comúnmente se subdivide en dos categorías dependiendo de la magnitud de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, si la interacción es débil se dice que se trata de un proceso de fisisorción mientras que si la interacción es fuerte se denomina quimisorción.

1. INTRODUCCIÓN

Fisisorción

En el caso de una interacción débil entre el sustrato y el adsorbato debida a fuerzas del tipo Van Der Waals, el proceso se conoce como adsorción física o fisisorción. En este caso, no se observa intercambio de electrones. La fisisorción se caracteriza por energías de interacción comparables a los calores de vaporización (condensación). Las energías de enlace típicas en la fisisorción son a los sumo de una pocas Kcal/mol^[83]. Por lo tanto, la fisisorción puede presentarse solamente a temperaturas inferiores a los 150 K. Un ejemplo típico de este tipo de adsorción, es la fisisorción de gases nobles sobre superficies metálicas.

Podemos describir la interacción entre el adsorbato y los átomos de la superficie a través de un potencial de Lennard-Jones :

$$V(r) = V_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} = V_{rep}(r) - V_{atrac}(r) \quad (1.8)$$

donde el término r^{-6} representa la interacción dipolar entre los átomos (o moléculas) y la superficie a una distancia r . El potencial de repulsión de Pauli suele aproximarse con el término r^{-12} , mientras que el término V_0 representa el potencial a la distancia de equilibrio r_0 .

En la Figura (1.4) se muestra la curva de energía potencial en una dimensión para un adsorbato aproximándose perpendicularmente a la superficie

El valor de energía cero para el sistema ha sido escogido para la situación en la cual el adsorbato se halla a una distancia infinita de la superficie ($V(r) = 0$ para $r = \infty$). La energía de adsorción, E_{ads} , se obtiene a la distancia de equilibrio r_0 donde la curva de energía potencial presenta un mínimo. La magnitud del enlace superficie-adsorbato decrece a medida que se incrementa el valor de r .

1. INTRODUCCIÓN

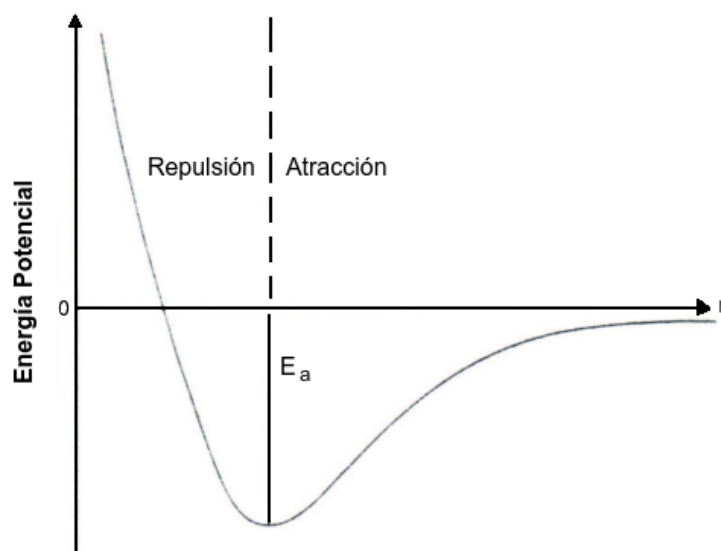


Figura 1.4: Energía potencial para la fisisorción de una partícula en la superficie de un sólido, siendo r la distancia entre la superficie y el sólido y r_0 la separación de equilibrio.

Quimisorción

La quimisorción indica la formación de un enlace químico entre el adsorbato y la superficie, el cual se corresponde con energías de enlace grandes. Este enlace puede ser del tipo covalente (electrones compartidos) o iónico (transferencia de electrones)^{[84][85]}. Al contrario que en el caso de la fisisorción, la distancia de equilibrio entre el adsorbato y la superficie es pequeña. Por lo tanto las fuerzas de Van der Waals no son dominantes en dicha interacción. Cuando una molécula se adsorbe en la superficie de un sólido, la redistribución de los electrones en la molécula forma un enlace con la superficie el cual suele estar acompañado por un vaciamiento de los orbitales de enlace o por la ocupación de orbitales antienlazantes lo cual conduce a la adsorción disociativa.

En la Figura (1.5) se muestra la curva de energía potencial en una dimensión para un adsorbato aproximándose perpendicularmente a la superficie

1. INTRODUCCIÓN

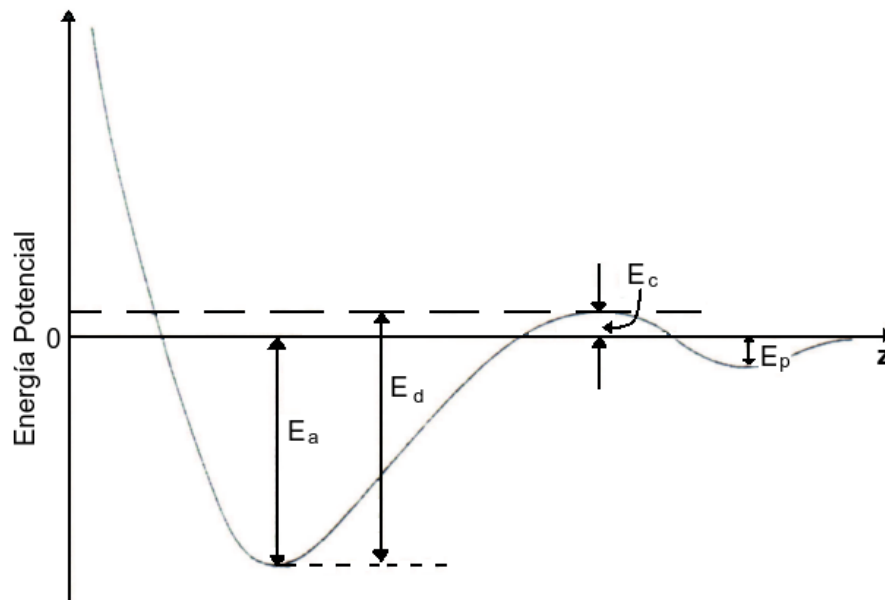


Figura 1.5: Una versión simple de un diagrama de energía potencial para la quimisorción sobre una superficie plana. Notar que, cuando la quimisorción ocurre, la energía de desorción E_d es mayor que la energía de adsorción E_a . Los pozos de potencial contienen niveles de energía discretos que corresponden a los niveles de vibración permitidos del átomo adsorbido. Estrictamente, se deberían usar dos diagramas porque el sistema cambia una vez que ocurre la quimisorción.

Para el caso representado en la Figura 1.5, algunas de las moléculas incidentes se acomodan en la superficie y llegan a estar débilmente unidas en un estado fisisorbido (también llamado estado precursor) con una energía de enlace E_p . Durante su tiempo de estadía en este estado pueden ocurrir procesos de vibración o electrónicos permitiendo superar la pequeña barrera de energía E_c ; pero la energía de activación a superar es $E_c + E_p$ en el gráfico mostrado. Cada átomo adicionado ahora se encuentra a si mismo en un pozo de potencial más profundo E_a . El rango de las energías de enlace (calor de adsorción) en la quimisorción es muy amplio. Una vez que la quimisorción ocurre, la energía de desorción E_d es mayor que E_a puesto que el átomo debe volver al estado inicial E_c .

Debido a la formación de transiciones energéticamente desfavorables a lo largo de la coordenada de reacción, las barreras de activación suelen evitar la quimi-

1. INTRODUCCIÓN

sorción directa a bajas temperaturas en la superficie. A bajas temperaturas de la superficie, estas barreras pueden superarse mediante un incremento del tiempo de permanencia de la molécula con la superficie. Si bien en un estado ligado fisisorbido, la molécula tiene la oportunidad de realizar varios intentos para superar la barrera de activación, con una apropiada elección de la temperatura de la superficie, la tasa de desorción del estado fisisorbido puede ser minimizado mientras se le proporcione la energía térmica adecuada para promover la quimisorción.

1.7.3. Energías de enlace y barrera de activación

El caso más simple es el de un átomo acercándose a la superficie a lo largo de su dirección perpendicular, z sometido a un potencial tipo Lennard-Jones. Se puede generalizar este proceso considerando la coordenada de reacción. La Figura (1.6)(a), muestra un caso de adsorción no-activada, mientras que en la (1.6)(b), se puede apreciar un caso de adsorción activada.

Como esquema, ambos potenciales incluyen un pozo de fisorción. Se observa que si dicho pozo está localizado delante de la superficie sería un pozo de quimisorción. Esto es consistente con el caso usual en química, que enlaces cortos corresponden a enlaces fuertes. A baja temperatura una especie puede ser atrapada en un estado fisisorbido aún cuando exista un enlace más fuerte a un estado de quimisorción.

A cero absoluto para sistemas clásicos, no existe ambigüedad en definir el calor intercambiado por la adsorción q_{ads} , la energía de activación E_{ads} , y la energía del enlace (fuerza del enlace) ϵ ($M - A$). En el caso no disociativo, la adsorción no-activada, $E_{ads} = 0$, y las relaciones son casi triviales:

$$\epsilon(M - A) = E_{des} \quad (1.9)$$

y

$$\epsilon_{non}(M - A) = q_{ads} \quad (1.10)$$

1. INTRODUCCIÓN

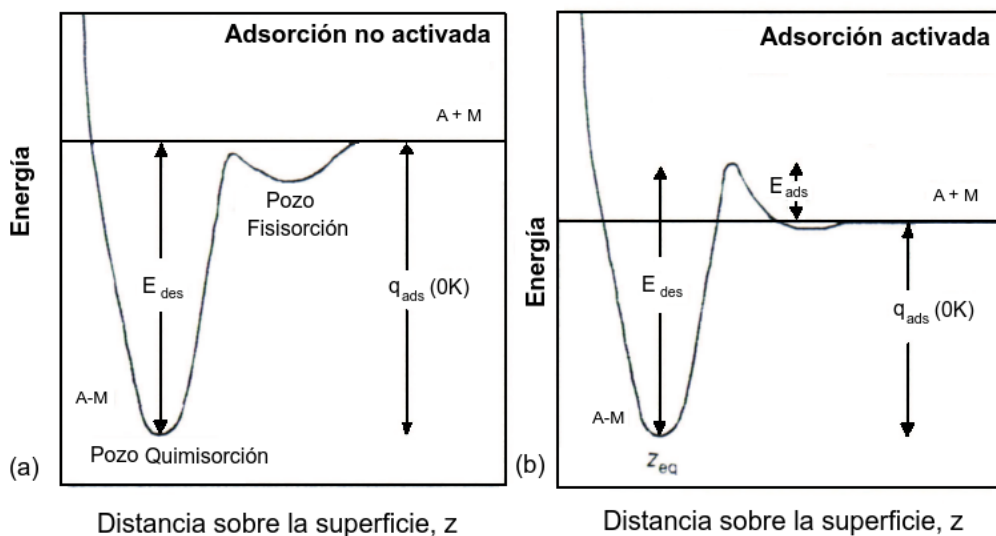


Figura 1.6: Curva de energía potencial unidimensional para adsorción molecular: adsorción no activada (a) y adsorción activada (b). E_{ads} : energía de adsorción activada, E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie.

Para un sistema cuántico, las diferencias de energías deben ser calculadas desde el nivel de punto cero de energía; $\epsilon(M - A)$ es independiente de la temperatura mientras que q_{ads} si depende de la temperatura.

Para la adsorción activada, $E_{ads} > 0$, la relaciones anteriores se mantienen. Aquí q_{ads} es la diferencia entre el fondo del pozo de quimisorción y el cero de energía (tomando como cero, la energía del sistema cuando el adsorbato esta infinitamente lejos de la superficie). E_{des} es la diferencia desde el fondo del pozo de quimisorción y la cima de la barrera de adsorción. E_{ads} es la altura de la barrera de activación cuando el adsorbato se aproxima a la superficie desde $z = \infty$. Las relaciones definidas, para la adsorción están ahora escritas como:

$$E_{des} = E_{ads} + \epsilon(M - A) \quad (1.11)$$

1. INTRODUCCIÓN

y

$$\epsilon(M - A) = q_{ads} = E_{des} - E_{ads} \quad (1.12)$$

En la adsorción disociativa, el enlace intramolecular del adsorbato con la energía de disociación $\epsilon(A - A)$ también se rompe. La Figura 1.7 muestra la adsorción disociativa de una molécula diatómica A_2 .

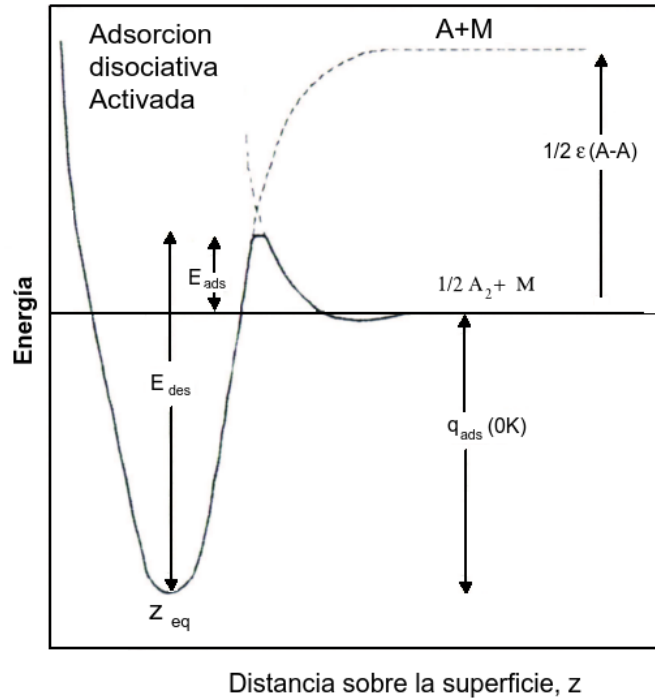


Figura 1.7: Adsorción disociativa activada. E_{ads} : energía de adsorción activada E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie.

La energía de disociación del fragmento atómico y el calor de adsorción están entonces dados por

$$\epsilon(M - A) = \frac{1}{2}[E_{des} - E_{ads} + \epsilon(A - A)] \quad (1.13)$$

1. INTRODUCCIÓN

y

$$q_{ads} = 2\epsilon(M - A) - \epsilon(A - A) \quad (1.14)$$

1.8. El rol de la computación en la Ciencia de Materiales

La computación en la Ciencia de Materiales es una herramienta muy útil en el desarrollo de materiales, procesos y equipamientos para el campo de la industria. En primer lugar, permite reducir el número de experimentos y evaluación de prototipos, lo que implica un acortamiento en el tiempo de desarrollo y una disminución en el costo de fabricación de los mismos^[86]. Por otro lado, los cálculos computacionales pueden simular fácilmente condiciones que son muy complicadas de reproducir en el laboratorio, tales como ultra alta temperatura, ultra alta presión, campos magnéticos ultra fuertes y exposición a la radiación nuclear.

Las simulaciones computacionales también pueden ser útiles para investigar procesos que directamente no pueden ser observados experimentalmente, por ejemplo la distribución espacial y la estructura electrónica de los electrones junto con su evolución temporal. Este fenómeno puede ser simulado y analizado en detalle a través del cálculo de las bandas de energía utilizando métodos denominados de primeros principios, métodos de dinámica molecular o utilizando el método Monte Carlo entre otros. Estas técnicas computacionales han probado ser efectivas prediciendo las propiedades físicas de los materiales reales.

Los resultados obtenidos a través de una simulación son contrastados (cuando es posible), con resultados experimentales, siendo esta práctica importante para la mejora de los modelos computacionales. De esta manera los modelos son mejorados continuamente a través de esta contrastación sistemática, disminuyendo las discrepancias entre los resultados de las simulaciones y los resultados experimentales. Este hecho nos permite tener un modelo confiable el cual puede adentrarse en cálculos confiables más allá del límite experimental.

Durante estos últimos años, la Ciencia Computacional de Materiales ha hecho grandes avances en pos de convertirse en una ciencia predictiva, teniendo gran

1. INTRODUCCIÓN

impacto el desarrollo de programas que permiten estudiar el comportamiento de materiales industrialmente útiles^[87]. Este progreso es particularmente llamativo en los métodos ab-initio^[88-90], los cuales son utilizados para realizar los cálculos en este trabajo. El desarrollo de nuevos métodos computacionales, algoritmos e implementaciones en la forma de programas computacionales es alimentado continuamente por el incesante progreso en materia de hardware.

Existen tres objetivos principales en la Ciencia Computacional de Materiales, los cuales podemos resumir como

- ① Lograr un mayor entendimiento de los materiales a escala atómica.
- ② Interpretar datos experimentales.
- ③ Predecir adecuadamente propiedades físicas y químicas de los materiales, previamente al experimento.

A escala atómica, la ciencia computacional se vale de tres métodos diferentes para simular el comportamiento de los materiales, estos son los métodos denominados ab-initio, aproximaciones cuasi-clásicas utilizando campos de fuerzas y métodos denominados semi-empíricos.

Por definición, los métodos ab-initio están basados solamente en leyes fundamentales de la física y no poseen información específica del sistema a simular. En contraste, los métodos cuasi-clásicos utilizan potenciales de interacción (campos de fuerza) y parámetros para describir las interacciones entre los átomos. En el desarrollo de estos métodos existe siempre un compromiso entre la eficiencia computacional y la precisión de los resultados. Los métodos semi-empíricos por su parte tratan de mantener el compromiso entre la precisión de los métodos de estructura electrónica y la eficiencia computacional de los métodos que utilizan campos de fuerza parametrizados. La teoría de “tight-binding” y “embedded-atom” pertenecen a esta clase de aproximación.

En este trabajo todas las simulaciones fueron efectuadas utilizando modelos ab-intio y las características principales de dichos modelos se detalla en el siguiente capítulo.

1.9. Características relevantes de los sistemas estudiados en este trabajo

En esta sección se presentan las características generales de los sistemas estudiados a lo largo de este trabajo. Los detalles particulares de dichas estructuras se presentan al inicio de los capítulos correspondientes.

1.9.1. El sistema B2 FeAl

El objetivo de recubrir acero con aluminio es la producción de una superficie no corroíble y fortalecida. Esto es posible debido a que el aluminio ofrece protección galvánica al hierro de la misma manera que el zinc. El acero recubierto con aluminio tiene una alta resistencia a la oxidación en atmósferas industriales y marinas. Un recubrimiento de aluminio además decrece marcadamente la oxidación a altas temperaturas. Existen muchos procesos comerciales para impregnar o recubrir productos metálicos-ferrosos con aluminio pero la elección entre ellos depende de consideraciones económicas y del servicio para el cual el recubrimiento es deseado, es decir, si éste es aplicado principalmente como protección contra la corrosión o si la consideración primaria es la resistencia a la fatiga a altas temperaturas^[91]. La presencia de una región intermetálica de Fe/Al en la zona de ligación entre el aluminio y el acero, puede ser obtenida por tratamiento térmico adicional, representa otra barrera protectora, muy importante contra la difusión del hidrógeno en el acero. En escala industrial, los aluminuros son fabricados a través del proceso de alonización, utilizando tubos que requieren de un tratamiento térmico a 1050⁰C para permitir la difusión del aluminio en el material del tubo y formar los intermetálicos Fe/Al; los cuales tienen reconocida resistencia a los medios corrosivos sulfurosos. La difusión del aluminio es significativa, permitiendo formar varios tipos diferentes de intermetálicos Fe/Al y también una región de solución sólida de aluminio y hierro.

La caracterización por difracción de rayos X y microscopía óptica utilizada para verificar los tipos de intermetálicos Fe/Al muestran que la zona más densa de intermetálicos alcanza una mayor dureza, siendo levemente menor donde sólo tiene Al difundido. Estos aceros alonizados con vapor de Al son muy resistentes

1. INTRODUCCIÓN

a la corrosión. La aleación del acero alonizado, que tiene 6% de Al, presenta resistencia a la corrosión equivalente al acero 18Cr – 8Ni, cuando es ensayado en un medio que contiene 2% de H_2S a diferentes temperaturas.

Cuando se compara la aleación Fe/Al con aceros Cr – Ni en diferentes concentraciones de H_2S , los resultados muestran que la aleación con 10% de Al tiene resistencia a la corrosión superior a los aceros Cr – Ni al ser ensayados a elevadas concentraciones de H_2S . El proceso de fabricación de aceros alonizados permite formar regiones espesas y homogéneas de intermetálicos del tipo Fe/Al y de solución sólida de Fe y Al, permitiendo con esto la formación de una adecuada barrera contra la corrosión ácida.

Las temperaturas utilizadas en el proceso de alonización que permite la difusión del aluminio y formación de intermetálicos FeAl permiten la transformación de la estructura del metal base de grano esférico para columnar. La dureza aumenta significativamente donde se difunde Al y se forma el intermetálico^[92].

Se ha reportado que una pequeña adición de aluminio es benéfica para la resistencia a la corrosión de aceros inoxidable^[93]. Una aproximación más práctica en el desarrollo de un material de sello húmedo apropiado es la aplicación de un baño de aluminio seguido de un tratamiento térmico. El proceso de tratamiento térmico es aplicado para transformar las capas de aluminio puro en capas de recubrimiento Al – Fe, las cuales pueden contener varias fases, tales como Al_3Fe , Al_5Fe_2 y AlFe dependiendo del material del substrato y las condiciones del proceso de tratamiento térmico. Varios investigadores han reportado que el recubrimiento Al – Fe tiene una alta resistencia a la corrosión^[94,95].

La aleación FeAl tipo B2 presenta una estructura ClCs (cloruro de cesio) con un parámetro de red^[29] $a_0 = 2,90\text{Å}$. La estructura cristalina se muestra en la Figura (1.8). La estructura B2 FeAl posee tres tipos de sitios intersticiales, uno tetraédrico (T) y dos octaédricos (O1,O2). Todos los tetraédros son equivalentes con el mismo entorno químico alrededor del sitio. El sitio O2 es octaédrico formado por cuatro átomos de hierro en su base con dos átomos de aluminio en las puntas del octaedro, mientras que el sitio O1 posee cuatro átomos de aluminio en su base con dos átomos de hierro en la punta.

1. INTRODUCCIÓN

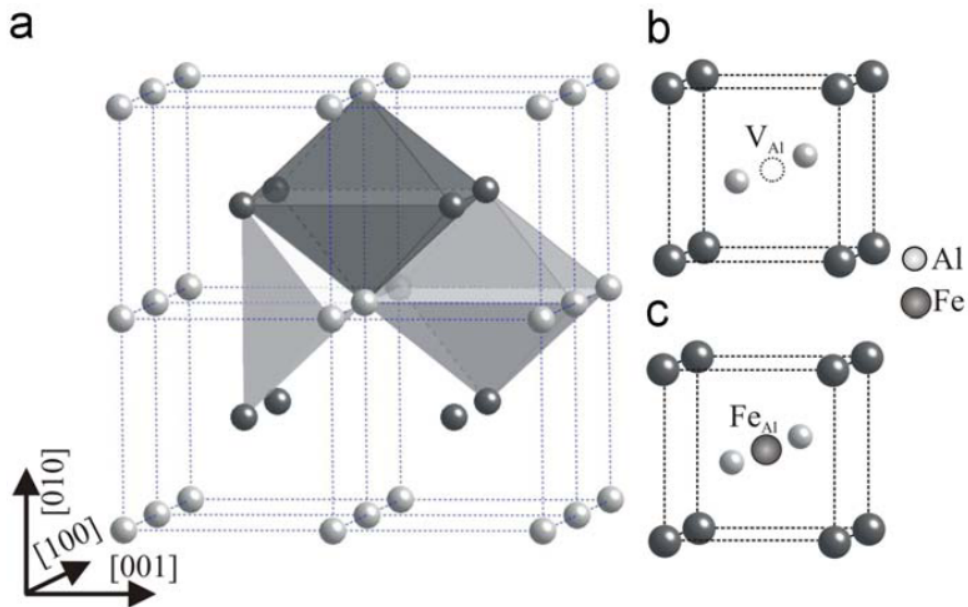


Figura 1.8: Estructura cristalina de la aleación B2 FeAl (a) Vista esquemática de la vacancia de Al (b) y del antisitio de Fe (c).

Se ha considerado una vacancia de Al (V_{Al}) y un antisitio de Fe (Fe_{Al}) de manera separada (ver Figura 1.8 (b y c)). Las vacancias de Fe son las más estables mientras que las vacancias de Al no sobreviven debido a la rápida transformación en antisitios de Fe.

La vacancia se construye mediante la remoción del átomo de Al del centro de la celda mientras que el antisitio Fe se crea reemplazando el sitio de vacancia por un átomo de Fe.

1.9.2. El compuesto intermetálico PdGa

La primera investigación reportada en el sistema binario PdGa fue realizada por Schubert y colab^[96]. La estructura del PdGa consta de átomos de Pd con una distancia interatómica incrementada respecto del Pd puro y una reducción en el número de coordinación Pd-Pd. Se deduce una estabilidad estructural superior para este compuesto, debido a que posee un punto de fusión más alto (1538 K) respecto del Pd puro.

1. INTRODUCCIÓN

Se seleccionó el sistema PdGa debido a que contiene átomos de Pd rodeado por átomos de Ga en su estructura, lo cual lo convierte en un sistema ideal para probar el concepto de aislación de sitios.

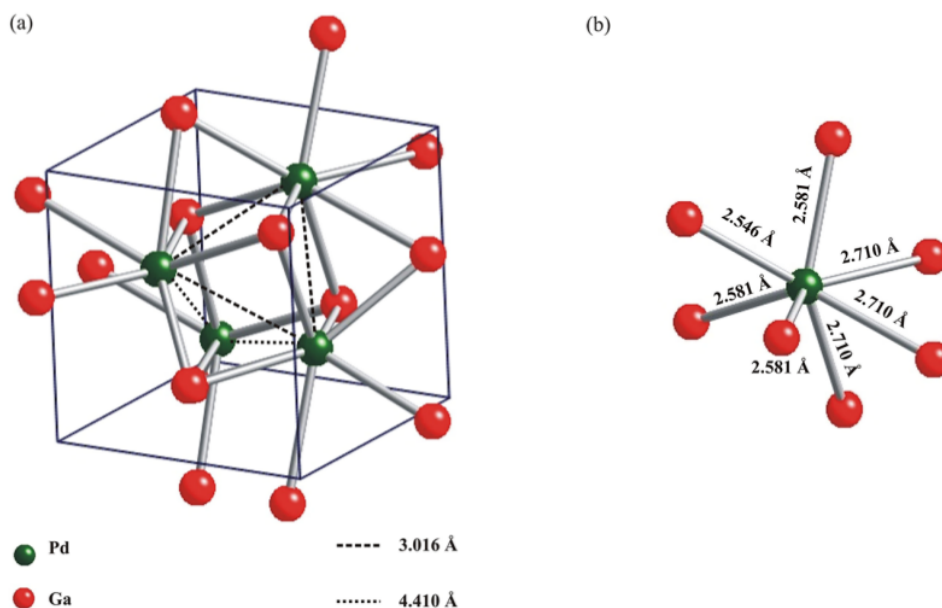


Figura 1.9: Vista esquemática de la celda unidad de la estructura $P2_13$ PdGa (a) y de las distancias de enlace entre átomos de Pd y Ga (b)

Armbrüster y col.^[97] consiguieron sintetizar nanopartículas de Pd_2Ga y $PdGa$ las cuales contenían una sola fase. Ambos sistemas demostraron una alta selectividad y gran estabilidad a largo plazo en la semihidrogenación del acetileno. Las propiedades catalíticas pueden ser transferidas desde un modelo macroscópico bien definido hacia un material nanoestructurado preparado por medio de coprecipitación de PdGa, y diluyentes en base a Mg^[70].

Rameshan y col. a través de un estudio XPS del reformado de Metanol sobre el compuesto intermetálico PdGa^[68], reportaron que el PdGa es un catalizador pobre y no selectivo en el proceso de MSR, sin embargo es altamente selectivo con respecto al CO_2 y activo en presencia de O_2 . Por lo tanto, este catalizador no-soportado puede ser utilizado en procesos OMSR para la obtención de hidrógeno.

1. INTRODUCCIÓN

El PdGa cristaliza en una estructura tipo FeSi (Figura 1.9(a)) y pertenece al grupo espacial $P2_13$, presentando un parámetro de red $a_0 = 4,909 \text{ \AA}$ [98-100].

La estructura FeSi puede ser descrita como una estructura NaCl distorsionada, lo cual conduce a un incremento en el número de coordinación de 6 a 7. Cada átomo de Pd en el sistema PdGa se halla rodeado por siete átomos de Ga (Figura 1.9(b)), y la menor distancia Pd-Pd asciende a 3.01 Å.

Capítulo 2

Modelo Teórico

2.1. El problema de múltiples cuerpos

La ecuación de Schrödinger, desarrollada por el físico austríaco (nacionalizado irlandés) Erwin Schrödinger en el año 1926^[101], es la ecuación fundamental de la mecánica cuántica. Desde su formulación, el objetivo principal de la mecánica cuántica ha sido encontrar soluciones, al menos de manera aproximada, a esta ecuación fundamental de la física. El hecho de considerar soluciones aproximadas, radica en que la misma solo puede ser resuelta de manera exacta para los sistemas más simples, como es el caso del átomo de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno es un sistema formado por dos cuerpos interactuantes (un protón y un electrón) y dicha interacción puede modelarse de una manera simple. A medida que en el sistema intervienen más cuerpos, más complejo se vuelve el describir las interacciones entre dichos cuerpos. Es por ello que surge la necesidad de implementar soluciones aproximadas para sistemas complejos con el fin de poder predecir propiedades y comportamientos de los materiales. De esta manera, es posible independizarse en gran medida de los datos experimentales y, a su vez, hacer más eficiente el proceso de medición, dado que en este sentido, el científico experimental contará con más información previa a la hora de realizar la medición.

El problema entonces consiste en encontrar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger para múltiples cuerpos, la cual en su forma no-relativista e

2. MODELO TEÓRICO

independiente del tiempo, viene dada por

$$H\Psi(x_i, R_A) = E\Psi(x_i, R_A) \quad (2.1)$$

Esta ecuación representa básicamente un problema de autovalores para el operador Hamiltoniano H , siendo la energía total del sistema E el autovalor y la función de onda del problema de múltiples cuerpos $\Psi(x_i, R_A)$ la autofunción. Cualquier sistema entonces, queda explícitamente caracterizado por la función de onda $\Psi(x_i, R_A)$, la cual depende de las coordenadas tanto espaciales como de spin de los electrones $x_i = (r_i, \sigma_i)$ y de las coordenadas espaciales del núcleo R_A ^[102,103]. Una dependencia de las coordenadas de spin σ_i es necesaria dado que, en contraste con el tratamiento relativista donde el spin del electrón surge de manera natural, en la aproximación no relativista el spin del electrón debe ser introducido de manera adicional. En unidades atómicas ($m_e = \hbar = e = 1$) el operador Hamiltoniano para un sistema de N electrones y M núcleos viene dado por

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Aquí los índices i y j corren sobre los N electrones mientras que A y B corren sobre los M núcleos. ∇_i^2 es el operador Laplaciano actuando sobre la partícula i . m_A es la masa del núcleo A y Z_A es la carga nuclear mientras que r_{ij} representa la distancia entre las partículas i y j . El operador Hamiltoniano consta entonces de 5 términos; los operadores de energía cinética T_e y T_n para los electrones y el núcleo, la interacción Coulombiana entre los electrones y el núcleo V_{en} y la interacción repulsiva entre los electrones V_{ee} y entre los núcleos V_{nn} . Por lo tanto la ecuación (2.2), puede reescribirse en forma abreviada como

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.3)$$

A pesar de conocerse el operador Hamiltoniano completo (2.2), es demasiado complejo de resolver debido al gran número de variables de las cuales depende la función de onda Ψ . En un sistema con N electrones y M núcleos, existen

2. MODELO TEÓRICO

$4N + 3N$ grados de libertad resultantes de las $3N$ coordenadas espaciales (r_i), las N coordenadas de spin (σ_i) de los electrones y las $3M$ coordenadas espaciales de los núcleos (R_A). Un primer paso en la simplificación de la ecuación (2.2) es la denominada aproximación de Born-Oppenheimer^[104], la cual se detalla a continuación.

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Dado que el peso de los nucleones es aproximadamente 1800 veces el peso de los electrones, se considera que la respuesta de los electrones a una perturbación externa es mucho más rápida que la del núcleo. Por lo tanto, los electrones serán capaces de seguir cualquier movimiento del núcleo de manera quasi-instantánea, y pueden ser considerados moviéndose en un campo constante generado por el núcleo en posiciones fijas. Esto implica que el término correspondiente a la energía cinética de núcleo (T_n) en la ecuación (2.3) se anula y el término correspondiente a la repulsión internuclear (V_{nn}) se agrega a la energía total como una constante. Con esta primera aproximación la ecuación de Schrödinger *electrónica*, viene dada por

$$H_e \Psi_e(x_i) = [T_e + V_{en} + V_{ee}] = E_e \Psi_e(x_i) \quad (2.4)$$

dónde H_e es el denominado operador Hamiltoniano electrónico, $\Psi_e(x_i, R_A)$ son las funciones de onda electrónica, y $E_e(R_A)$ la energía electrónica. A pesar de que la aproximación de Born-Oppenheimer simplifica considerablemente la ecuación de Schrödinger original, el término de interacción electrónica V_{ee} de la ecuación (2.4) sigue siendo muy complicado de describir dado que los electrones están correlacionados.

Los electrones con el mismo spin tratan de apartarse unos de otros como lo indica el principio de exclusión de Pauli. Este comportamiento resulta en una disminución en la energía total del sistema y a esta disminución se la denomina **energía de intercambio**. Por su parte los electrones con distinto spin tienden a apartarse para disminuir la mutua repulsión Coulombiana; este comportamiento resulta en una disminución de la energía del sistema denominada **energía de**

2. MODELO TEÓRICO

correlación

Es esta correlación entre los electrones la causante de que la función de onda se vuelva una función muy compleja dependiente de las posiciones de los electrones y que no puede obtenerse de manera exacta. Por ello deben efectuarse aproximaciones adicionales. Uno de los primeros intentos por aproximar la función de onda del problema fue presentada por Hartree^[105] en el año 1928, y dio lugar a la denominada **aproximación de Hartree**.

2.3. Aproximación de Hartree

Como se estableció anteriormente, la complejidad del problema radica básicamente en la descripción de la correlación entre los electrones. Esta correlación no puede ser simplemente despreciada dado que la energía de interacción entre dos electrones a una distancia de un Angstrom, es de alrededor de 14 eV. No es posible ignorar valores tan grandes de energía por lo que debe hallarse una manera aproximada de representar dicha correlación de una manera simple.

En la aproximación de Hartree, la compleja interacción entre los electrones es aproximada por el concepto de que cada electrón en particular, se mueve dentro de un *campo efectivo* generado por la presencia de los núcleos y de los restantes electrones del sistema. Por lo tanto, el complejo sistema multielectrónico es reemplazado por un sistema mucho más simple que consta de un potencial esféricamente simétrico. De esta manera la interacción Coulombiana entre los electrones puede expresarse como

$$V_{ee} = \sum_i^N v_i^H \quad (2.5)$$

donde v_i^H es denominado potencial de Hartree y representa el potencial promedio que experimenta el i-esimo electrón debido a los restantes electrones.

Bajo esta aproximación, el Hamiltoniano del sistema de N partículas (H) puede escribirse como la suma de N Hamiltonianos de partículas individuales (h)

$$H = \sum_i^N h(i) \quad (2.6)$$

2. MODELO TEÓRICO

y por su parte la función de onda del sistema se expresa como el producto de funciones de onda de cada partícula individual

$$\Psi_H(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \psi(r_1\sigma_1)\psi(r_2\sigma_2) \dots \psi(r_N\sigma_N) \quad (2.7)$$

El problema de esta aproximación es que no tiene en cuenta la indistinguibilidad de los electrones, es decir la función de onda obtenida mediante esta aproximación no satisface el principio de exclusión de Pauli; por lo tanto, la **energía de intercambio** no es tomada en cuenta en el modelo^[103].

El principio de exclusión de Pauli requiere que la función de onda electrónica del sistema sea antisimétrica, esto implica que la función de onda debe cambiar de signo al intercambiar las coordenadas espaciales y de spin de cualquier par de electrones.

La inclusión de esta corrección al modelo de Hartree fue propuesta por Fock en el año 1930. Fock generalizó el modelo propuesto por Hartree añadiendo la naturaleza fermiónica de los electrones al modelo. Esta mejora al método de Hartree es conocida como el método de Hartree-Fock.

2.4. Aproximación de Hartree- Fock

Con el fin de incluir la energía de intercambio en el modelo de Hartree, Fock^[106] propuso construir la función de onda del sistema utilizando una combinación lineal de las funciones de onda asociadas a cada electrón, en lugar del producto de las mismas. La combinación lineal de las funciones de onda se obtiene a través del uso del determinante de Slater, el cual garantiza la antisimetría de las mismas. Para un sistema de N electrones la función de onda se construye de la siguiente manera

$$\Psi_{HF}(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

2. MODELO TEÓRICO

siendo $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ el factor de normalización. La ecuación (2.8) puede expresarse en forma compacta como

$$\Psi_{HF}(r\sigma) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi(r\sigma)| \quad (2.9)$$

Una vez determinada la función de onda del sistema, la obtención de la energía en el método de Hartree-Fock se realiza a través de un método variacional. El principio variacional establece que el cociente de Rayleigh (R_c) para una dada función de onda aproximada (en este caso Ψ_{HF}) representa una cota superior a la energía exacta del estado fundamental.

$$R_c = E_{HF}[\Psi_{HF}] = \frac{\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} \quad (2.10)$$

Es decir la energía calculada a través del método de H-F (E_{HF}) y la energía exacta del estado fundamental (E_0) presentan la siguiente relación

$$E_{HF} \geq E_0 \quad (2.11)$$

De acuerdo a la relación anterior, la mejor elección de los orbitales de spin ($\psi_i(r, \sigma)$) para la construcción del determinante de Slater de la ecuación (2.8), será aquella que minimice el funcional energía $E[\Psi_{HF}]$. Por lo tanto, la energía del estado fundamental puede ser obtenida minimizando iterativamente dicho funcional con respecto a los orbitales de spin, los cuales deben permanecer ortonormales entre si. Este procedimiento es conocido como el teorema variacional, el cual es de mucha utilidad en este tipo de cálculos.

Utilizando el teorema variacional, se dispone entonces de un método para resolver el estado fundamental del sistema, partiendo de una función de onda aproximada (2.9) para luego converger iterativamente en una función de onda más exacta.

Teniendo en cuenta que las funciones de onda (2.9) se encuentran normalizadas, es decir

$$\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = 1 \quad (2.12)$$

se tiene de la ecuación (2.10) que el valor esperado de la energía^[107] vendrá dado

2. MODELO TEÓRICO

por

$$E_{HF}[\Psi_{HF}] = \langle \Psi_{HF} | H_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.13)$$

siendo

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (2.14)$$

la energía de la partícula aislada, donde se ha utilizado $x = r\sigma$ para simplificar la notación. Por su parte

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.15)$$

es la denominada integral de Coulomb, la cual también se halla presente en el modelo de Hartree. El último término

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(x_2) \psi_i^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.16)$$

es conocido como integral de intercambio y aparece producto de la antisimetría de la función de onda.

Los valores obtenidos de la energía a través del funcional (2.14), dependen explícitamente de los orbitales de spin elegidos para la construcción de la función de onda. Por lo tanto, y como se mencionó anteriormente, es necesario minimizar el funcional con respecto a los mismos, a fin de obtener la energía del estado fundamental según lo establece la ecuación (2.11). La minimización del funcional de la energía, teniendo en cuenta la condición de normalización (2.12), conduce a las denominadas ecuaciones de Hartree-Fock^[107]

$$\hat{f}\psi_i = \lambda_i \psi_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.17)$$

Estas N ecuaciones tienen la apariencia de ecuaciones de autovalores, con los multiplicadores de Lagrange λ actuando como autovalores del operador \hat{f} . El

2. MODELO TEÓRICO

operador de Fock \hat{f} , es un operador efectivo para un electrón, definido como

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (2.18)$$

Los primeros dos términos representan la energía cinética y la energía potencial debido a la atracción electrón-núcleo. V_{HF} es el potencial de Hartree-Fock, el cual representa la repulsión promedio experimentada por el i -ésimo electrón, debido a los restantes $N-1$ electrones, y viene dado por

$$V_{HF}(x_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1)) \quad (2.19)$$

donde

$$\hat{J}_j(x_1) = \int |\psi_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} dx_2 \quad (2.20)$$

es el denominado operador de Coulomb, el cual representa el potencial que experimenta un electrón en la posición x_1 debido a la distribución de carga promedio de otro electrón en el orbital de spin ψ_j . El segundo término de la ecuación (2.19) representa la contribución debida al intercambio electrónico en el potencial de H-F. Dicho término no tiene analogía clásica y se define a través del efecto que provoca al actuar sobre un orbital de spin

$$\hat{K}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \int \psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \psi_i(x_2) dx_2 \psi_j(x_1) \quad (2.21)$$

Como puede apreciarse de las ecuaciones anteriores, el potencial de H-F es no local y depende de los orbitales de spin. Es por esto que las ecuaciones de Hartree-Fock deben ser resueltas de manera autoconsistente.

En el método de Hartree-Fock, la energía de intercambio es tratada de manera exacta, sin embargo los efectos debido a la correlación electrónica son tenidos en cuenta a través del campo efectivo promedio generado por los restantes electrones del sistema. Esta aproximación en el tratamiento de la correlación electrónica conduce a una sobrestimación de la repulsión electrón-electrón.

Para mejorar la aproximación de Hartree-Fock original se han desarrollado varias teorías^[102,103]. Dentro de las más populares se encuentran las teorías de

2. MODELO TEÓRICO

perturbación de segundo y cuarto orden de Moller y Plesset, (MP2/MP4) las configuraciones de interacción (CI)^[103], y las multiconfiguraciones de campo autoconsistentes (MCSCF). Estos métodos, denominados métodos basados en la función de onda, son principalmente utilizados en cálculos que involucran hasta 50 átomos, dado que si bien pueden ser bastante exactos, poseen un costo computacional alto el cual se incrementa considerablemente a medida que se incrementa el número de electrones

2.5. La teoría del Funcional de la Densidad

Una alternativa a los métodos basados en la función de onda viene dada por la teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés)^[108]. En DFT, la magnitud central no es la función de onda $\Psi_e(x_i)$ sino la densidad electrónica $\rho(r)$. Dicha teoría es la metodología más utilizada hoy en día para la realización de simulaciones de estructura electrónica y dinámica molecular.

El primer intento de resolver el Hamiltoniano electrónico a través del uso de la densidad electrónica del sistema fue formulado por Thomas y Fermi^[109,110], en el año 1927.

2.5.1. El modelo de Thomas-Fermi

En el modelo de Thomas-Fermi (T-F), se realiza una descripción del átomo basada en consideraciones estadísticas, tratándolo como una distribución uniforme de electrones alrededor de un núcleo en un espacio de fase de seis dimensiones (momento y coordenadas). Bajo estas consideraciones, T-F establecieron que la energía del sistema puede ser descrita a través de una función (funcional) de la densidad electrónica^[103]. El concepto de obtener la energía a través de la densidad electrónica simplifica notablemente el problema de múltiples cuerpos, dado que en lugar de trabajar con la función de onda, la cual depende de $3N$ coordenadas espaciales, se trabaja con la densidad electrónica que depende de tan solo 3 coordenadas espaciales.

Para expresar en este modelo la energía en función de la densidad electrónica se considera que el espacio se halla dividido en pequeños cubos de lado l y su

2. MODELO TEÓRICO

correspondiente volumen $V = l^3$, cada uno de los cuales contiene un número fijo de electrones N , el cual puede diferir para los distintos cubos. Se asume también que, los electrones en cada celda se comportan como fermiones independientes y que los cubos son independientes entre si.

Los niveles de energía de una partícula dentro de un pozo de potencial tridimensional infinito vienen dados por

$$\epsilon = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2}R^2 \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (2.22)$$

Para valores grandes de los números cuánticos n_x, n_y, n_z , es decir para valores grandes de R , el número de los distintos niveles de energía con menor energía que ϵ puede ser aproximado por el volumen de un octante de una esfera de radio R en el espacio n_x, n_y, n_z . Por lo tanto dicho número de niveles de energía puede expresarse como

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2\epsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.23)$$

Por su parte, la cantidad de niveles de energía entre ϵ y $\epsilon + \delta\epsilon$ se define como

$$\begin{aligned} g(\epsilon)\Delta\epsilon &= \Phi(\epsilon + \delta\epsilon) - \Phi(\epsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \delta\epsilon + O(\delta\epsilon^2) \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde la función $g(\epsilon)$ representa la densidad de estados. Considerando que el sistema se encuentra a una temperatura de 0 K, todos los niveles de energía por debajo de la energía de Fermi (ϵ_f) se encuentran ocupados, mientras que los niveles por encima de ese valor se encuentran vacíos. Por lo tanto, la probabilidad de que los estados estén ocupados viene dada por la siguiente función

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon < \epsilon_f \\ 0 & \epsilon > \epsilon_f \end{cases}$$

Consecuentemente, la energía total de los electrones en cada cubo puede cal-

2. MODELO TEÓRICO

cularse sumando las contribuciones de los diferentes estados de energía, es decir

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2 \int_0^{\epsilon_f} \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon_f^{5/2}\end{aligned}\tag{2.25}$$

Donde se ha introducido el factor 2 en la integral, debido a que cada nivel se halla doblemente ocupado por electrones con diferente spin. Por su parte, la energía de Fermi se relaciona con la cantidad de electrones en cada celda de la siguiente manera

$$\begin{aligned}\Delta N &= 2 \int f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{2/3} l^3 \epsilon_f^{3/2}\end{aligned}\tag{2.26}$$

Combinando las ecuaciones (2.25) y (2.26) se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N \epsilon_f \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3}\end{aligned}\tag{2.27}$$

La ecuación anterior representa una relación entre la energía cinética de una celda y la densidad electrónica ρ de la misma, la cual se define como

$$\rho(r) = \left(\frac{\Delta N}{\Delta V} \right) = \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)\tag{2.28}$$

Sumando las contribuciones de todos los cubos en los que se ha dividido el espacio, se obtiene una expresión para la energía cinética total del sistema en función de la densidad electrónica

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}\tag{2.29}$$

2. MODELO TEÓRICO

La ecuación (2.29) es el denominado funcional de T-F para la energía cinética y como puede apreciarse es función de la densidad electrónica local. Si a este funcional se le agregan las contribuciones clásicas debidas a la repulsión electrón-electrón y a la atracción electrón-núcleo, se obtiene el funcional energía de la teoría de T-F

$$E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(r) d^3r - Z \int \frac{\rho(r)}{r} d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (2.30)$$

donde Z representa la carga nuclear. La energía del estado fundamental en el modelo de T-F se obtiene a través del principio variacional, minimizando el funcional (2.30) con la densidad electrónica sujeta a la restricción

$$N = \int \rho(r) d^3r \quad (2.31)$$

La expresión para la energía obtenida en el modelo de T-F (2.30) es una aproximación bastante burda a la verdadera energía del sistema, ya que los efectos debidos a la correlación y al intercambio no son tenidos en cuenta. Sin embargo, la importancia de esta ecuación radica en que fue el primer ejemplo de una expresión para la energía del sistema, expresada completamente en función de la densidad electrónica. En otras palabras, el modelo de T-F constituyó el primer paso a la elaboración de la *Teoría del Funcional de la Densidad*.

En la formulación original de T-F, el hecho de que la energía pudiera ser obtenida aplicando el principio variacional a la ecuación (2.30) fue meramente una asunción, sin embargo la demostración matemática de esta aseveración llegaría 40 años después de la mano de Hohenberg y Kohn^[111].

2.5.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn formularon dos teoremas los cuales formalmente justifican el uso de la densidad electrónica como variable básica en la determinación de la energía total y dieron lugar al desarrollo de la actual teoría del Funcional de la Densidad^[111].

2. MODELO TEÓRICO

2.5.2.1. Teorema I

El primer teorema establece que para el estado fundamental (no degenerado) de un gas de electrones inmerso en un potencial externo V_{ext} , existe una correspondencia uno a uno entre el potencial externo V_{ext} , la función de onda Ψ_e y la densidad electrónica $\rho(r)$. Por lo tanto, la densidad electrónica define completamente el potencial, a menos de una constante. La energía del sistema E puede ser formulada entonces como un funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}dr + F_{HK}[n(r)] \quad (2.32)$$

donde F_{HK} representa el funcional de Hohenberg-Kohn, el cual no depende del potencial externo y es por lo tanto universal. F_{HK} contiene la interacción electrón-electrón $E_{ee}[\rho]$, así como también la energía cinética de los electrones $T_e[\rho]$

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.33)$$

De poderse hallar una expresión explícita para el funcional F_{HK} , la ecuación (2.32) nos daría una solución exacta de la ecuación de Schrödinger del sistema. Desafortunadamente no existe hasta el momento una forma explícita de F_{HK} .

La interacción electrón-electrón puede ser dividida en dos partes, una parte no-clásica $E_{ncl}[\rho]$ y otra debida a la interacción Coulombiana $J[\rho]$

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.34)$$

El término no-clásico $E_{ncl}[\rho]$ contiene todas las contribuciones que surgen como resultado de la propia interacción, el intercambio y la interacción Coulombiana. Encontrar una buena aproximación para $E_{ncl}[\rho]$ y $T_e[\rho]$ continúa siendo uno de los principales desafíos en la teoría del Funcional de la Densidad.

2.5.2.2. Teorema II

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn constituye la prueba de uno de los lemas adoptados en la teoría de T-F. Este teorema establece la demostración de

2. MODELO TEÓRICO

que el principio variacional es adecuado para la minimización de la energía con respecto a la densidad electrónica. Es decir, para una dada densidad electrónica arbitraria que satisfaga

$$\rho(r) \geq 0 \quad y \quad \int \rho(r) dr = N \quad (2.35)$$

el menor valor de energía E_0 es expresado como un funcional de la verdadera densidad del estado fundamental $\rho_0(r)$

$$E_0 = E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad (2.36)$$

Esta relación implica que el estado fundamental obtenido mediante el funcional aproximado $F_{HK}[\rho]$ no necesariamente representa un límite superior a la verdadera energía del estado fundamental del sistema. Por lo tanto el principio variacional solo puede darnos información de la energía del estado fundamental del sistema especificado por el funcional aproximado. La minimización de la energía se lleva a cabo teniendo en cuenta la restricción que implica el número constante de electrones del sistema (2.35), de lo que resultan las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E[n(r)]}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.37)$$

siendo μ el multiplicador de Lagrange, que en este caso corresponde al potencial químico de los electrones.

2.5.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham

A pesar de que los teoremas enunciados por Hohenberg y Kohn demostraron que es posible obtener la energía total a partir de la densidad electrónica del estado fundamental (2.32), estos teoremas no especifican de manera alguna como obtener tanto el funcional $F_{HK}(\rho)$ como la densidad electrónica $\rho(r)$. En el año 1965, un año después de la publicación de los teoremas de Hohenberg y Kohn, Kohn y Sham^[112] (K-S) propusieron un método para aproximar el funcional F_{HK} .

El método de K-S se basa en el concepto de que la densidad real del estado fundamental puede ser representada a través de la densidad del estado fundamental de un sistema no-interactuante equivalente. La idea propuesta por el método de

2. MODELO TEÓRICO

K-S, consiste básicamente en separar el funcional de energía cinética T_e de la ecuación (2.33) en dos partes, una parte correspondiente al sistema no-interactuante T_s y una parte desconocida T_c , la cual contiene la correlación producto de la interacción entre los electrones en el sistema real. De esta manera el funcional F_{HK} puede reescribirse como

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (2.38)$$

donde se ha definido la energía de intercambio y correlación como

$$E_{xc} = T_e[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - J[n] \quad (2.39)$$

La energía de intercambio y correlación contiene la diferencia de energía cinética entre el sistema real (interactuante) y el sistema no interactuante; además, incluye información acerca de la parte no clásica de la repulsión interelectrónica. Con esta aproximación, el problema de múltiples cuerpos se reduce a un problema equivalente de una sola partícula efectiva, donde los términos que se desconocen se han agrupado en un término denominado de intercambio y correlación. Las funciones de onda de una sola partícula, pueden ahora ser determinadas por medio de las ecuaciones equivalentes de una sola partícula, bajo la restricción de reproducir la densidad del sistema interactuante real. Esto conduce a las denominadas ecuaciones de K-S

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (2.40)$$

donde se ha incluido dentro del potencial efectivo $V_{eff}(r)$ el potencial externo $V_{ext}(r)$, el potencial Coulombiano clásico y el potencial de intercambio y correlación $V_{xc}(r)$:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (2.41)$$

La densidad del sistema real $\rho(r)$ puede ser expresada en términos de los

2. MODELO TEÓRICO

orbitales de K-S φ_i

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.42)$$

mientras que el potencial de intercambio y correlación viene dado por la derivada de la energía de intercambio y correlación (2.39), con respecto a la densidad

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.43)$$

Teniendo en cuenta que el potencial efectivo depende de la densidad (2.41), las ecuaciones de K-S deben resolverse de manera autoconsistente. El procedimiento para su resolución puede esquematizarse de la siguiente manera :

- ① Se parte de una apropiada densidad de prueba.
- ② Utilizando dicha densidad se calcula el potencial efectivo a través de (2.41).
- ③ Con el valor de V_{eff} hallado, se calculan las autofunciones de la ecuación (2.40).
- ④ Se utilizan las autofunciones halladas para calcular un nuevo valor de densidad a través de (2.42).
- ⑤ Se compara la densidad obtenida con la densidad suministrada utilizando criterios de convergencia.
- ⑥ De no satisfacerse los criterios de convergencia se vuelve al paso 2 con la nueva densidad hallada.

El método de K-S permite determinar de manera exacta el estado de fundamental del sistema de múltiples cuerpos si se conociera exactamente el funcional de intercambio y correlación (2.39). Desafortunadamente no es posible describir exactamente este término por lo que, encontrar buenas aproximaciones de este funcional, continúa siendo uno de los principales desafíos de la teoría moderna del Funcional de la Densidad. En la próxima sección se detallan los métodos más empleados en la actualidad para aproximar dicho funcional.

2. MODELO TEÓRICO

2.5.4. Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación

Para utilizar las ecuaciones de K-S, es preciso conocer de manera explícita la forma del funcional de intercambio y correlación (2.39). Con este fin, desde el nacimiento de la teoría del Funcional de la Densidad, se han desarrollado varias aproximaciones para este término. Dentro de las más utilizadas en el área de la Física de Materia Condensada se encuentran la aproximación de la densidad local (LDA por sus siglas en inglés) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés), las cuales se detallarán en esta sección.

2.5.4.1. LDA: Aproximación de la Densidad Local

La aproximación LDA fue propuesta por Hohenberg y Kohn^[111] en el año 1964, convirtiéndose en la primera aproximación que se tuvo para el funcional de intercambio y correlación. En esta aproximación se asume que la energía de intercambio y correlación puede ser obtenida aproximando localmente la densidad del sistema inhomogéneo con la densidad correspondiente para un gas homogéneo de electrones

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.44)$$

donde $\epsilon_{xc}(n(r))$ representa la energía de correlación del gas homogéneo de electrones. $\epsilon_{xc}(n(r))$ puede ser expresado como la suma de las contribuciones debidas al intercambio y a la correlación

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (2.45)$$

el término correspondiente al intercambio puede ser expresado como

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (2.46)$$

Para el término correspondiente a la correlación $\epsilon_c(n(r))$ no hay una expresión explícita, sin embargo existen cálculos bastante precisos realizados utilizando el método Monte Carlo para el gas homogéneo de electrones, los cuales pueden ser

2. MODELO TEÓRICO

parametrizados para ser utilizados en DFT^[90]. A pesar de parecer una aproximación no muy realista, el método LDA ha sido utilizado ampliamente en el campo de la Física del Estado Sólido y regularmente conduce a resultados asombrosamente exactos. Los resultados obtenidos mediante el método LDA generalmente disminuyen su precisión a medida que aumenta la inhomogeneidad del sistema, como es el caso de los sistemas compuestos por pocos átomos o moléculas. Por lo general, en la aproximación LDA, las energías son sobrestimadas y por lo tanto las distancias de enlace subestimadas. Sin embargo, el método constituye la base de prácticamente todos los funcionales de intercambio y correlación utilizados hoy en día.

2.5.4.2. GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado

En la aproximación LDA se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales; es decir, solo dependen del valor de la densidad electrónica en cada punto. El siguiente paso consiste en introducir información acerca de como varía la densidad alrededor de cada punto. Esta información extra se consigue considerando además del comportamiento de la densidad, el comportamiento del gradiente de la misma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (2.47)$$

Al igual que en la aproximación anterior, el funcional usualmente se divide en una parte debida al intercambio E_x^{GGA} y otra debida a la correlación E_c^{GGA} , las cuales se tratan de manera separada. Existen varios tipos de aproximaciones del tipo GGA. Las mismas pueden clasificarse en dos grupos principales que se diferencian principalmente en el tipo de información en la que se basan para realizar las aproximaciones. De esta manera se tiene por un lado las aproximaciones que parten de principios físicos (como es el caso de PBE^[113]) y por otro lado se tienen aproximaciones que utilizan parámetros obtenidos a través de datos experimentales (como es el caso de los funcionales B3LYP^[114]). Los funcionales con la aproximación GGA usualmente muestran mejores resultados en las predicciones para las longitudes de enlace y para la constante de red; sin embargo, en determinadas estructuras los resultados obtenidos con esta aproximación pueden ser

2. MODELO TEÓRICO

menos precisos que los obtenidos mediante el método LDA.

2.6. Método computacional

En esta sección se presenta la aplicación práctica de las ecuaciones de K-S presentadas en la sección anterior, junto con las consideraciones necesarias para realizar un uso computacionalmente eficiente de dichas ecuaciones.

En este trabajo, los objetos de estudio estarán dados por materiales que pueden ser descritos a través de redes cristalinas. Las redes cristalinas presentan una simetría periódica, la cual puede ser utilizada para reducir la cantidad de átomos que necesitan ser considerados a la hora de realizar un cálculo, limitándose simplemente al estudio de los átomos pertenecientes a la celda unidad. Por otro lado, dado que estamos interesados en el estudio de superficies, no estudiaremos materiales periódicos en las 3 dimensiones, sino que se utilizará el concepto de supercelda 2D para dicho estudio.

2.6.1. Redes cristalinas y espacio recíproco

Un material sólido consiste de una gran cantidad (del orden de 10^{24}) de electrones y núcleos iónicos por cm^3 . En principio es necesario especificar todas esas posiciones para poder construir el denominado Hamiltoniano de K-S(2.40). Debido a la simetría periódica de la red cristalina, el problema se reduce a especificar las posiciones de los electrones y núcleos iónicos que están contenidos dentro de la celda unidad, la cual representa la unidad de repetición para recrear el cristal en su totalidad^[115]. Se dice que un cristal está determinado cuando se especifican las posiciones y tipos de átomos de la celda unidad, y se definen las reglas para replicar dicha celda. A las posiciones y tipos de átomos dentro de la celda unidad se las denominan **base**, mientras que al conjunto de traslaciones para replicarla y generar el cristal en su totalidad se lo denomina **red de Bravais**. Además de las traslaciones, otras operaciones de simetría (como por ejemplo rotaciones) pueden ser definidas en un cristal. A este grupo de operaciones de simetría se lo denomina grupo puntual y se define el concepto de **grupo espacial** como la suma del grupo de traslaciones (red de Bravais) y el grupo puntual.

2. MODELO TEÓRICO

Como se mencionó anteriormente, el conjunto de todas las traslaciones forma una red en el espacio, en la cual cada traslación puede ser escrita como la suma de múltiplos enteros de los denominados **vectores primitivos**

$$\vec{T} = i_1\vec{a}_1 + i_2\vec{a}_2 + i_3\vec{a}_3 \quad (2.48)$$

donde i_i toman valores enteros y \vec{a}_i representan los vectores directores. Las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad pueden ser descritas entonces en función de estos vectores primitivos. La celda unidad de un cristal puede no ser única; es decir, pueden existir diferentes unidades fundamentales que al aplicarle el conjunto de traslaciones recreen la forma tridimensional del cristal. A la celda unidad de menor volumen se la denomina **celda primitiva** y dentro de esta categoría entra la denominada celda primitiva de Wigner-Seitz, la cual está determinada para un punto dado de la red de Bravais como el espacio que se halla más cercano a ese punto que a cualquier otro punto perteneciente a dicha red.

Debido a la periodicidad de la red, a toda función periódica (tal como la densidad) puede aplicársele la transformada de Fourier. El espacio definido por la transformada de Fourier suele denominarse espacio recíproco mientras que al conjunto de vectores primitivos en el espacio recíproco se los conoce como **vectores recíprocos**. Los vectores recíprocos \vec{b}_i y los vectores primitivos \vec{a}_i satisfacen la siguiente relación

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.49)$$

Análogamente al concepto de red de Bravais en el espacio real se define el concepto de **red recíproca** en el espacio recíproco, pudiéndose alcanzar cada punto de esta mediante traslaciones definidas en términos de los vectores recíprocos. De esta manera, cualquier traslación en el espacio recíproco puede denotarse en términos de los vectores recíprocos:

$$\vec{G} = i_1\vec{b}_1 + i_2\vec{b}_2 + i_3\vec{b}_3 \quad (2.50)$$

donde i_i toman valores enteros. Utilizando el concepto de red recíproca, puede definirse el concepto de **primera zona de Brillouin**, como el equivalente a la celda de Wigner-Seitz perteneciente al espacio recíproco.

2. MODELO TEÓRICO

2.6.2. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch establece que, las funciones de onda de un electrón ψ_j dentro de un potencial periódico pueden expresarse como el producto de una parte periódica $\mu_j(r)$, que contiene la periodicidad del potencial (es decir de la red), y una fase $e^{iK \cdot r}$

$$\psi_{j,K}(r) = \mu_j(r)e^{iK \cdot r} \quad (2.51)$$

donde el subíndice j toma valores enteros y se denomina número de banda. El vector K es el vector de onda; éste se halla confinado a la primera zona de Brillouin del espacio recíproco y toma valores continuos. Debido a que $\mu_j(r)$ tiene la misma periodicidad que la red directa (red en el espacio real), éste puede ser expresado en términos de un conjunto discreto de ondas planas, con vectores de onda G que pertenecen al espacio recíproco

$$\mu_j(r) = \sum_G c_{j,G} e^{iG \cdot r} \quad (2.52)$$

siendo $c_{j,G}$ los coeficientes de la onda plana. La ecuación anterior evidencia el hecho de que la función de onda de un electrón (2.51) puede expandirse en una combinación lineal de ondas planas

$$\psi_{j,K}(r) = \sum_G c_{j,G+K} e^{i(G+K) \cdot r} \quad (2.53)$$

Las ondas planas constituyen una manera simple de representar funciones de onda. Ofrecen una base completa que es independiente del tipo de cristal y tratan a todo el espacio de manera equitativa, en contraste con otras bases que utilizan funciones localizadas del tipo Gaussianas las cuales dependen de las posiciones de los iones.

2. MODELO TEÓRICO

2.6.3. Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas

Utilizar un conjunto de ondas planas para expandir las funciones de onda electrónicas en sistemas periódicos conduce a una formulación particularmente simple de las ecuaciones de K-S. Teniendo en cuenta el teorema de Bloch, podemos expresar el potencial de K-S (2.41) de la siguiente manera

$$v_{eff}(r) = \sum_G \bar{v}_{eff}(G) e^{iG \cdot r} \quad (2.54)$$

donde $\bar{v}_{eff}(G)$ representa la transformada de Fourier del potencial. Combinando esta expresión para el potencial y la expresión para las funciones de onda electrónicas (2.53), podemos reescribir las ecuaciones de K-S (2.40) como

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} |K + G|^2 \delta_{G,G'} + \bar{v}_{ext}(G - G') + \bar{v}_H(G - G') + \bar{v}_{exc}(G - G') \right] c_{j,K+G'} = \epsilon_i(K) C_{j,K+G} \quad (2.55)$$

en donde puede apreciarse que la energía cinética es diagonal y se ha desglosado el potencial efectivo en las contribuciones debidas al potencial externo, el potencial de Hartree y el potencial de intercambio respectivamente. Para realizar un cálculo exacto de la ecuación (2.55), en principio, es necesario contar con infinitas ondas planas. En la mayoría de los casos afortunadamente, no todas las ondas planas de la base desempeñan un papel importante en la descripción las funciones de onda y comúnmente las ondas planas con menor energía son las más relevantes. Lo que permite acotar el número de ondas planas utilizado estableciendo un límite superior para la energía cinética de dichas ondas. A este límite se lo denomina **Energía de Corte** y viene dado por

$$\frac{1}{2} |G + K| < E_{cut} \quad (2.56)$$

Este concepto representa otra de las ventajas de expandir las funciones de

2. MODELO TEÓRICO

onda en una base de ondas planas, y es que la precisión del cálculo puede incrementarse de manera sistemática simplemente incrementando el valor de E_{cut} . Esta simplicidad en el aumento de la precisión de los cálculos no se repite en otras bases formadas por funciones localizadas.

La principal desventaja de utilizar ondas planas es que no son eficientes a la hora de describir funciones de onda con una pronunciada curvatura, como es el caso de las regiones cercanas a los núcleos atómicos. Estas regiones necesitan un número muy elevado de ondas planas para ser descritas con precisión, lo que hace que este método se vuelva computacionalmente ineficiente. Este problema puede ser evitado considerando la denominada *aproximación del pseudopotencial*, la cual se detalla en la sección 2.6.5.

2.6.4. Puntos K

A través del uso del teorema de Blöch, cualquier integral sobre un sistema periódico con extensión infinita puede ser reemplazada por una integral en el espacio recíproco sobre la primera zona de Brillouin. A pesar de esta simplificación todavía deben calcularse las funciones periódicas en un número infinito de puntos en el espacio recíproco, los cuales se denominan puntos K. Teniendo en cuenta que las funciones de onda en el espacio recíproco no cambian apreciablemente en pequeñas distancias, pueden reemplazarse las integrales por sumatorias sobre una malla con un número suficientemente grande, aunque finito, de puntos K. Por lo tanto cualquier función $f(r)$, tal como la densidad o la energía total, puede ser calculada mediante una sumatoria discreta

$$\int_{BZ} F(K)dK = \frac{1}{\Omega} \sum_j \omega_j F(K_j) \quad (2.57)$$

donde $F(K)$ es la transformada de Fourier de $f(r)$, Ω el volumen de la celda y ω_j es un factor de peso. El número de puntos K requerido para un cálculo suficientemente preciso se determina a través de un proceso en el cual se calcula la energía total del sistema y se busca el mínimo de este valor para diferentes números de puntos K. La posición de los puntos K dentro de la zona de Brillouin debe ser cuidadosamente seleccionada, dado que una elección criteriosa de

2. MODELO TEÓRICO

la misma conducirá a una descripción eficiente del sistema reduciendo significativamente el costo computacional del cálculo. Se han formulado diferentes aproximaciones^[116,117] para obtener el conjunto óptimo de puntos K ; en este trabajo se utiliza el método denominado Monkhorst-Pack^[118], en donde los puntos K se distribuyen de manera homogénea en filas y columnas que siguen la forma de la zona de Brillouin. Comúnmente se utiliza el conjunto de operaciones de simetría contenido en el grupo puntual del cristal con el fin de reducir aún más el número de puntos K , limitándose así solo a aquellos contenidos dentro de la denominada zona irreductible de Brillouin. Los valores de los factores de peso ω_j son ajustados de acuerdo a este nuevo conjunto de puntos K , el cual también es utilizado para calcular las integrales (2.57). Esto resulta en una reducción considerable del costo computacional, dado que al utilizar un menor número de puntos K , se reduce la cantidad de términos en las sumatorias.

2.6.5. Aproximación del Pseudopotencial

Los electrones en la materia pueden clasificarse en dos clases principales: electrones nucleares, los cuales se hallan en orbitales cerrados y son los más cercanos al núcleo, y los electrones de valencia, los cuales se sitúan en las afueras del núcleo. La descripción mediante ondas planas de las funciones de onda de los electrones ubicados en las cercanías del núcleo no es computacionalmente eficiente, ya que es necesario considerar un número prohibitivo de ondas planas para describir las oscilaciones en dicha región. Como resultado, un cálculo en donde se consideren todos los electrones del sistema conlleva un costo computacional tan elevado que hace que el método sea ineficiente. Sin embargo, teniendo en cuenta que la mayoría de las propiedades físicas de los sólidos dependen de los electrones de valencia y considerando el hecho de que la estructura de los electrones nucleares permanece prácticamente inalterada en la mayoría de los procesos, puede utilizarse la denominada aproximación del Pseudopotencial.

La aproximación del Pseudopotencial, reemplaza el fuerte potencial iónico $v_{ion}(r)$ en la región del núcleo por un Pseudopotencial más débil $v_{ion}^{PS}(r)$. Las pseudo-funciones de onda $\psi^{PS}(r)$ y las verdaderas funciones de onda $\psi(r)$ del sistema son idénticas en la parte exterior de una esfera de un radio de corte de-

2. MODELO TEÓRICO

terminado r_c , mientras que en la parte interior de dicha esfera las pseudo-funciones son más suaves que las verdaderas funciones de onda por lo que requieren de una cantidad mucho menor de ondas planas para ser representadas. En la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente el concepto de la aproximación del Pseudopotencial.

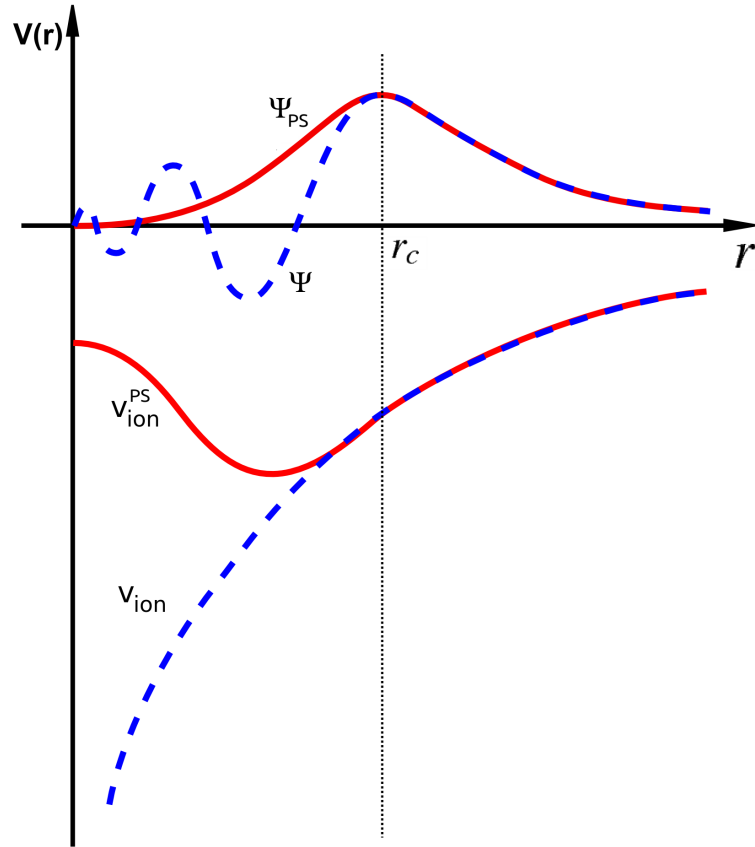


Figura 2.1: Representación esquemática de la aproximación del Pseudopotencial.

La mayoría de los Pseudopotenciales utilizados en DFT son generados a partir de la resolución autoconsistente de la ecuación Schrödinger considerando la totalidad de los electrones del sistema

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + v_H(r) + v_{exc}(r) \right] \psi_l^{AE}(r) = \epsilon_l \psi_l^{AE}(r) \quad (2.58)$$

2. MODELO TEÓRICO

done $v_H(r)$ y $v_{exc}(r)$ son los potenciales de Hartree y de correlación respectivamente, mientras que ψ_l^{AE} es la función de onda para el sistema real (contiene todos los electrones) cuya componente de momento angular es l . Comúnmente la construcción de los Pseudopotenciales se realiza respetando cuatro condiciones básicas

- ① La pseudofunción de onda $\psi_l^{PS}(r)$ debe ser igual a la función de onda $\psi_l^{AE}(r)$ para valores de $r \geq r_c$
- ② La carga contenida dentro de una esfera de radio r_c debe ser la misma para ambas funciones de onda, es decir

$$\int_0^{r_c} |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (2.59)$$

y a su vez las pseudo funciones de onda deben satisfacer la condición de normalización

$$\int_0^\infty |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^\infty |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr = 1 \quad (2.60)$$

- ③ $\psi_l^{PS}(r)$ no debe contener nodos y debe ser continua en r_c , al igual que sus dos primeras derivadas.
- ④ Los autovalores de valencia del sistema que contiene todos los electrones y aquel que es aproximado a través del pseudopotencial, deben ser coincidentes.

Como puede apreciarse de las condiciones anteriores, la construcción del pseudopotencial no es única y existe una gran libertad a la hora de definir las pseudo autofunciones. Una vez creada la pseudo autofunción, el pseudopotencial iónico se obtiene invirtiendo la la ecuación (2.58)

$$v_{ion,l}^{PS}(r) = \epsilon_l - v_H^{PS}(r) - v_{exc}^{PS}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \psi_l^{PS}(r) \quad (2.61)$$

en donde los términos $v_H^{PS}(r)$ y $v_{exc}^{PS}(r)$ se calculan a través de la pseudo autofunciones.

2. MODELO TEÓRICO

El hecho de que exista libertad en la construcción de los Pseudopotenciales, ha derivado en diferentes métodos para la construcción de los mismos. En este trabajo se utilizarán los Pseudopotenciales denominados **Ultrasuaves**, desarrollados por Vanderbilt^[119] en el año 1990. Estos Pseudopotenciales se caracterizan por utilizar pseudofunciones de onda más suaves que las obtenidas mediante otros métodos, lo que se traduce en una menor cantidad de ondas planas necesarias para obtener la misma precisión. Este efecto se consigue relajando la condición (2.60), lo que implica una mayor flexibilidad en la construcción de las pseudo funciones de onda.

Usualmente la energía de corte E_{cut} utilizada en cálculos con Pseudopotenciales Ultrasuaves es aproximadamente la mitad de la necesaria para los cálculos realizados utilizando Pseudopotenciales que cumplan estrictamente con (2.60). La cantidad de ondas planas puede estimarse como $E_{cut}^{\frac{3}{2}}$, por lo que el uso de Pseudopotenciales Ultrasuaves deriva en la utilización de un tercera parte de las ondas planas requeridas por los Pseudopotenciales convencionales.

2.7. Códigos basados en DFT implementados en este trabajo

En esta sección se detallan las características principales de los códigos utilizados para realizar los cálculos en este trabajo. Los cálculos principales para el compuesto intermetálico PdGa fueron llevados a cabo mediante el código VASP; sin embargo se utilizó además el código SIESTA para realizar algunos análisis adicionales sobre los resultados obtenidos previamente con VASP. Para el estudio de los cambios en la estructura electrónica de la aleación B2 FeAl al interactuar con el hidrógeno, se utilizó el programa ADF (Amsterdam Density Functional)

2.7.1. VASP

El programa VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) desarrollado por el grupo del profesor J. Hafner ha sido utilizado con el fin de lograr un entendimiento de las reacciones en los materiales considerados en este trabajo. VASP aplica la teoría DFT a sistemas periódicos, utilizando ondas planas y pseudopotenciales

2. MODELO TEÓRICO

del tipo ultrasuaves (ver sección 2.6.5), los cuales reducen el número de ondas planas necesarias para el cálculo relajando la restricción de la conservación de la normalización (2.60) en las pseudofunciones de onda.

Las ecuaciones de K-S (2.55) son resueltas de manera auto-consistente realizando una diagonalización matricial iterativa junto con una combinación eficiente de mezclado de densidad de carga del tipo Pulay/Broyden. La combinación de estas dos técnicas hace al código muy eficiente, especialmente para sistemas que involucran metales de transición los cuales presentan una estructura de bandas compleja alrededor del nivel de Fermi. El programa calcula además la fuerza actuando sobre los átomos y esta magnitud puede utilizarse para relajar la geometría del sistema

Para aproximar el funcional de intercambio y correlación, se utiliza la aproximación del Gradiente Generalizado (ver sección 2.5.4) de Perdew y Wang debido a que conducen a una buena descripción de las energías de enlace.

La mayor parte de los algoritmos implementados en VASP utilizan un esquema iterativo de diagonalización de matrices. Estos están basados en el esquema de gradiente conjugado o en un esquema de minimización residual. Estos algoritmos funcionan de la siguiente manera: calculan el estado electrónico fundamental para una dada geometría, calculan las fuerzas y entonces basados en las fuerzas se predice una nueva geometría. Estos pasos se repiten hasta que se alcanza el criterio de convergencia, el cual usualmente se logra cuando las diferencias en las energías obtenidas entre ciclos consecutivos son menores a 10^{-4} eV.

Se utilizan ondas planas como conjunto de funciones base y se reemplaza la parte más cercana al núcleo de los átomos por pseudopotenciales ultra suaves. Esto permite un descenso significativo del costo computacional del algoritmo. El Hamiltoniano se determina por partes en el espacio directo y espacio recíproco. Se utilizan algoritmos del tipo Fast Fourier Transformations (FFT) para alternar entre el espacio real y el recíproco. Esto permite disminuir el número de ondas planas, lo cual permite diagonalizaciones parciales.

Para el mezclado de la densidad de carga, se utiliza un esquema tipo Broyden/Pulay para la convergencia en cálculos autoconsistentes del Funcional de la Densidad. Esto permite realizar la combinación lineal de dos (o más) densidades de carga; lo que puede representar importantes beneficios computacionales.

2. MODELO TEÓRICO

El número de puntos K utilizados para mapear la parte irreducible de la zona de Brillouin es importante para la integración precisa de las propiedades calculadas en el espacio recíproco. En nuestro caso el muestreo de puntos K se llevó a cabo utilizando el método de Monkhorst-Pack.

Desde le punto de vista computacional, todos los cálculos durante las iteraciones son guardados en memoria, por lo que es necesario para la implementación de VASP una gran cantidad de memoria así como también una buen ancho de banda en la comunicación entre la memoria y el procesador. El código llama a las librerías FFT así como también a las librerías BLAS y LAPACK.

2.7.2. SIESTA

El programa de cálculos ab-initio SIESTA (“Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms”) está diseñado para cálculos de estructura electrónica mecano-cuántica lineal. Asimismo, realiza cálculos de dinámica molecular ab initio en moléculas o sólidos. Este programa emplea orbitales que se han generado de pseudo-átomos con condiciones de contorno que verifican que la pseudo-función del vector de onda se anule de acuerdo a radios de corte que se han determinado.

SIESTA es un novedoso programa para la simulación electrónica de sistemas moleculares y materiales, estudiando sus propiedades a nivel atómico. El programa realiza una resolución de las ecuaciones de la Mecánica Cuántica que gobiernan el comportamiento de los electrones, para determinar como se mueven los átomos y simular los procesos físicos y químicos que ocurren a escala atómica. El software se basa en un nuevo método que permite realizar cálculos de sistemas muy grandes en tiempos razonables.

2.7.3. ADF

El programa ADF (Amsterdam Density Functional) de SCM (Scientific Computing & Modeling) implementa DFT para el estudio computacional de propiedades físicas y químicas de moléculas. Fue desarrollado a principio de los años 70 por el grupo del Dr. E. J. Baerends (Universidad Vrije de Amsterdam) y por el

2. MODELO TEÓRICO

grupo del Dr. T. Ziegler (Universidad de Calgary). En la actualidad varios grupos contribuyen en el mantenimiento y las mejoras del software.

ADF utiliza funciones de tipo Slater cartesianas centradas en los átomos. Realiza automáticamente las combinaciones lineales adecuadas y descarta aquellas combinaciones que no representan orbitales. Para aumentar la velocidad de cálculos, el programa ADF implementa la aproximación de “núcleo congelado”, en la cual los orbitales internos de cada átomo son excluidos del ciclo autoconsistente; pero sin embargo estos participan en la construcción de los orbitales de valencia a través de la condición de ortogonalidad^[120].

El programa permite la implementación de las aproximaciones LDA, GGA o un híbrido de ambas. También se pueden hacer correcciones relativistas en los diferentes cálculos.

Para la realización de los cálculos se utilizaron funciones base de calidad triple- ζ (esto significa tres funciones de tipo Slater por orbital atómico de valencia ocupado). El programa ADF permite la realización distintos cálculos tales como, optimización de geometrías, frecuencias, propiedades termodinámicas, configuración electrónica, energía total, entre otras.

2.8. Herramientas para el análisis de resultados

El paquete VASP no provee herramientas para el análisis de las simulaciones de dinámica molecular o análisis detallado de la estructura electrónica del sistema estudiado. Sin embargo, la salida generada por el programa contiene suficiente información para evaluar detalladamente las propiedades del sistema utilizando otros programas. En esta sección se presenta una breve introducción a las propiedades de los sistemas consideradas en esta tesis. Una descripción más detallada de las propiedades electrónicas de los sólidos puede encontrarse en el libro de Hoffmann^[121].

2.8.1. Propiedades electrónicas

Los cálculos DFT, básicamente son cálculos de la energía total del sistema; esto es, uno obtiene la energía total E_0 del estado fundamental del sistema. Como

2. MODELO TEÓRICO

se describe en la sección (2.5.3), los orbitales de K-S se introducen como un aproximación práctica a fines de obtener la energía electrónica del sistema. A pesar de que la función de onda exacta del sistema no se conoce, se ha demostrado^[122] que las funciones de onda de K-S pueden ser utilizadas para describir las propiedades electrónicas de las moléculas de modo similar a la aproximación tradicional de orbitales moleculares. En esta tesis las autofunciones de K-S han sido utilizadas para analizar la estructura electrónica del sistema en términos de la densidad de estados local (LDOS) y las propiedades enlazantes y antienlazantes en términos del análisis de la población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP).

2.8.2. Densidad de Estados (DOS)

La densidad de estados (DOS) es esencialmente el equivalente de la Física del Estado Sólido para el diagrama de energía de los orbitales moleculares. En el caso de las moléculas uno puede, en principio, aislar cada orbital distinguiendo los orbitales del núcleo y los orbitales más externos, los cuales intervienen en la estructura molecular. Sin embargo, no existe manera de realizar este procedimiento cuando el número de orbitales es infinito y estos orbitales se encuentran confinados en un pequeño intervalo de energía. Desafortunadamente, los orbitales cristalinos presentan este último comportamiento y por lo tanto la descripción de los orbitales cristalinos no puede hacerse de la manera tradicional. La estrategia adoptada en Física del Sólido es la de agrupar conjuntos de orbitales cristalinos en lugar de considerarlos de manera aislada. Existen muchas maneras de agrupar dichos niveles; el concepto de bandas de energías es un ejemplo de dicho agrupamiento, en el cual básicamente se cuenta la cantidad de puntos K en un pequeño intervalo de energía $E + dE$. Una forma alternativa de realizar el agrupamiento es contar cuantos orbitales cristalinos se encuentran en dicho intervalo de energía. Esta cantidad se denomina densidad de estados (DOS), y se define como la suma de todas las bandas de energía posibles en la primera zona de Brillouin.

La DOS brinda información sobre el **número de niveles de un electrón (orbitales moleculares) como función de la energía**, y se define de forma tal que el producto $DOS(E)dE$ denota el número de niveles en el intervalo de energía infinitesimal entre E y $E+dE$. La densidad de estados total para la energía E se

2. MODELO TEÓRICO

expresa como:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.62)$$

donde ϵ_{α} denota la energía del nivel de un electrón. La integral de $DOS(E)$ sobre el intervalo $[E_1, E_2]$ da como resultado el número de estados de un electrón en dicho intervalo.

La curva de DOS cuenta niveles. La integral de la curva DOS hasta el nivel de Fermi es el número total de orbitales moleculares ocupados. Multiplicado por dos, es el número total de electrones, por lo tanto las curvas de DOS muestran la distribución de los electrones en la energía. En los cálculos, las funciones δ son aproximadas por funciones gaussianas. Es decir, las curvas DOS se realizan colocando una función gaussiana en cada punto y luego sumando la contribución de cada gaussiana es decir:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.63)$$

$$g(E - \epsilon_{\alpha}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(E - \epsilon_{\alpha})^2 / 2\sigma^2}$$

donde el parámetro σ se halla vinculado al ancho de las curvas gaussianas, un valor grande de este parámetro genera picos angostos.

La DOS total se puede particionar en contribuciones debidas a orbitales o átomos. Para esto se introduce un factor de peso a cada nivel electrónico de la curva DOS , obteniéndose la denominada **densidad de estados proyectada** (PDOS). Si el factor de peso está determinado por la proyección del orbital atómico ψ_i en el orbital molecular ψ_{α} se tiene

$$PDOS_{O_{A_i}}(E) = \sum_{\alpha} | \langle \psi_i | \psi_{\alpha} \rangle |^2 g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.64)$$

$$PDOS_{O_{A_i}}(E) = \sum_{\alpha} \sum_j c_{i,\alpha} S_{i,j}^2 g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.65)$$

2. MODELO TEÓRICO

También es posible proyectar la densidad de estados en los átomos

$$PDOS_{\mu}(E) = \sum_i^{i\epsilon\mu} PDOS_{OA_i} \quad (2.66)$$

Se puede definir además una densidad de estados pesada por la población de solapamiento entre dos átomos. Esto se denomina MOOP (Molecular Orbital Overlap Population), o para el caso de cristales COOP (Crystal Orbital Overlap Population) y sus principales características se detallan en el apartado siguiente.

2.8.3. Población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP)

Para entender las propiedades moleculares en los materiales es importante investigar las características de los enlaces entre los átomos que los componen. El método generalmente adoptado para cuantificar las contribuciones al enlace es el análisis de la densidad de estados o en su defecto el análisis de la estructura de bandas. Este procedimiento, sin embargo, no brinda información explícita acerca de los estados enlazantes o antienlazantes del sistema.

Para solucionar este problema, se utiliza el análisis de la población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP) con el fin de investigar las contribuciones en los enlaces químicos de los cristales, el cual se define de la siguiente manera

$$COOP_{\mu\nu}(E) = 2 \sum_{\alpha}^{k\epsilon\mu} \sum_k^{j\epsilon\nu} \sum_j c_{j\alpha} c_{k\alpha} S_{jk} g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.67)$$

Las características generales de las curvas COOP muestran que las regiones con valores positivos corresponden a interacciones enlazantes y las negativas a interacciones antienlazantes. Las amplitudes de estas curvas dependen del número de estados en el intervalo de energía, del solapamiento y de la magnitud de los coeficientes de los orbitales moleculares. La integral de la curva COOP hasta el nivel de Fermi es el valor total de la población de solapamiento (OP) del enlace especificado.

Capítulo 3

Absorción de H en la aleación B2 FeAl con antisitios de Fe

3.1. Introducción

El enlace químico en aluminuros de acero ha atraído la atención en los últimos años. El rendimiento de la resistencia anómala, el endurecimiento por vacancias y el efecto de elementos aleantes en la fragilización por hidrógeno han estimulado el interés en este campo. Un claro entendimiento de las propiedades mecánicas, eléctricas y termodinámicas de las aleaciones de aluminuros de hierro requieren el estudio de las características del enlace metal-metal en estas aleaciones dopadas con otros elementos y con la presencia de defectos^[123].

Tanto el enlace químico como el sitio de ocupación preferido del metal de transición (MT) en Fe-Al resultan de las propiedades químicas del propio MT, las cuales determinan la coordinación atómica de acuerdo al concepto de Pauling^[124].

Las energías de los defectos vacancias y antisitios son importantes en el acomodamiento de las desviaciones estequiométricas. Se ha observado en FeAl y NiAl^[125,126], que los compuestos con deficiencia de Al presentan solo antisitios mientras que las vacancias constituyentes acomodan la desviación de estequiometría en compuesto ricos en Al. Con el fin de acomodar la desviación en la estequiometría pueden producirse dos vacancias o un antisitio. Utilizando los valores de energía obtenidos mediante los potenciales de los átomos incrustados,

3. ABSORCIÓN DE H EN LA ALEACIÓN B2 FEAL CON ANTISITIOS DE FE

Vailhe y Farkas^[127] predijeron defectos antisitio a ambos lados de la composición estequiométrica. En el caso del compuesto rico en Al, las predicciones de los potenciales no coinciden con las observaciones experimentales reportadas por Xiao y colab.^[125], Baker y Munroe^[126]; sin embargo, se hallan en acuerdo con observaciones experimentales más recientes reportadas por Hosada y colab.^[128].

La aleación FeAl tipo B2 es conocida por ser un compuesto intermetálico que genera un gran número de vacancias térmicas a altas temperaturas, las cuales son retenidas mediante supersaturación a través de procesos de enfriamiento convencionales^[129]. La concentración de vacancias debe incrementarse notablemente cerca de su punto de fusión, el cual es dos veces más alto que el de metales puros y aleaciones desordenadas. Las razones principales para este fenómeno único de vacancia son las propiedades de baja entalpía de formación y alta entropía de formación de las mismas en la B2 FeAl^[130].

Existe un número interesante de estudios teóricos en aleaciones intermetálicas^[29-39]. Zou y Fu han demostrado que el factor dominante en los aluminuros constituidos con los primeros MT de la tabla periódica, es el enlace direccional entre los orbitales d de los átomos del MT; mientras que, para los aluminuros con los últimos MT, la transferencia de carga y la hibridización entre los estados sp del Al y los estados d del MT desempeñan roles más importantes en el enlace^[30].

Se han realizado cálculos teóricos en aluminuros de Fe, reportados por Schott y Fanhle^[32] y por Bogner y colab.^[131]. La estructura electrónica del aluminuro de Fe ha sido también estudiada utilizando “clusters” y estructuras extendidas con composición variable de Al^[33-36]. Recientemente, cálculos basados en DFT con la aproximación LDA junto con el Hamiltoniano de Hubbard^[37] (LDA+U) y parametrización de los esquemas LDA a través de “tight-binding”, predijeron un estado fundamental no magnético para la B2 FeAl^[37,38]. Las dificultades para reproducir experimentalmente el estado fundamental del FeAl y Fe_3Al ha sido señalada por Lechermann y colab.^[39]. Cálculos DFT han sido también utilizados para estudiar el comportamiento de defectos individuales en B2 FeAl tales como vacancias, así como también con átomos de boro, carbón, nitrógeno y oxígeno, sustituyendo los átomos de Fe o Al^[34,79,132]. La fragilización ambiental de FeAl ha sido investigada por Liu y colab.^[79].

El propósito del presente estudio es el de evaluar los cambios en el enlace

3. ABSORCIÓN DE H EN LA ALEACIÓN B2 FEAL CON ANTISITIOS DE FE

metal-metal cuando se halla presente un antisitio de Fe y su interacción con el hidrógeno como impureza.

3.2. Método computacional

Se realizaron cálculos utilizando DFT con el gradiente corregido en una supercelda conteniendo 108 sitios atómicos en una red cúbica (fase B2) para modelar el “bulk” de FeAl, con una grilla en el espacio recíproco de $(4 \times 4 \times 4)$ en la primera zona de Brillouin. Se utilizó el paquete Amsterdam Density Functional 2000 (ADF-BAND2000)^[133]. Los orbitales moleculares fueron presentados como combinación lineal de funciones de Slater. Se consideraron las correcciones de gradiente de la aproximación de Becke^[134] para el funcional de la energía de intercambio y la aproximación B3LYP para el funcional de correlación^[114].

Con el fin de incrementar la eficiencia computacional, los electrones de las capas interiores se mantuvieron fijos para cada átomo excepto para el hidrógeno, dado que los electrones interiores no intervienen significativamente en el enlace. Se ha utilizado una base tipo triple-zeta (esto significa tres funciones tipo Slater para cada orbital de valencia ocupado) con funciones de polarización para expresar los orbitales atómicos del Fe y Al. El conjunto de funciones base para el Fe consisten en orbitales 3p, 3d y 4s y para el Al 3s y 3p. Con este conjunto de funciones se obtuvo un momento magnético de $2.26 \mu B$.

Para entender las interacciones Fe-Al-H, se utilizaron los conceptos de densidad de estados (DOS) y de población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP).

La energía de absorción fue computada como la diferencia ΔE entre el sistema compuesto Fe-Al-H cuando el átomo de H es absorbido en su posición de mínima energía y cuando se halla lejos de la aleación FeAl.

3.3. Estructura cristalina y defectos

La aleación FeAl tipo B2 presenta una estructura ClCs (cloruro de cesio) con un parámetro de red $a_0 = 2,90 \text{ \AA}$ ^[29]. La estructura cristalina se muestra en la Figura (3.1). La estructura B2 FeAl posee tres tipos de sitios intersticiales, uno

3. ABSORCIÓN DE H EN LA ALEACIÓN B2 FEAL CON ANTISITIOS DE FE

tetraédrico (T) y dos octaédricos (O1,O2). Todos los tetraédros son equivalentes con el mismo entorno químico alrededor del sitio. El sitio O2 es octaédrico formado por cuatro átomos de hierro en su base con dos átomos de aluminio en las puntas del octaedro, mientras que el sitio O1 posee cuatro átomos de aluminio es su base con dos átomos de hierro en la punta. Hemos considerado una vacancia de Al (V_{Al}) y un antisitio de Fe (Fe_{Al}) de manera separada. Las vacancias de Fe son las más estables mientras que las vacancias de Al no sobreviven debido a la rápida transformación en antisitios de Fe. Solo se presentarán algunos de los resultados para V_{Al} .

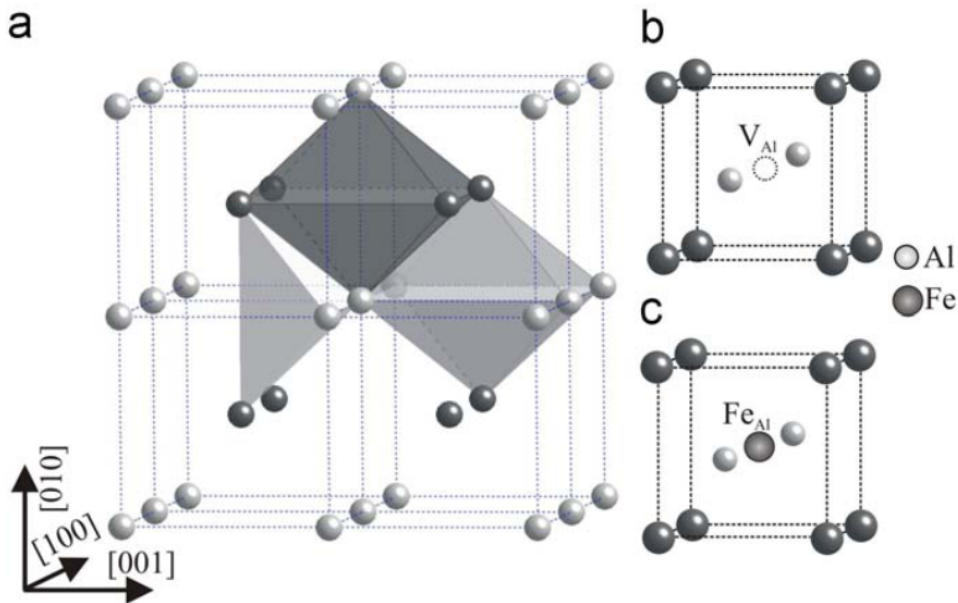


Figura 3.1: Estructura cristalina de la aleación B2 FeAl (a). Vista esquemática de la vacancia de Al (b) y del antisitio de Fe (c).

La vacancia fue construida mediante la remoción del átomo de Al del centro de la celda. El antisitio Fe fue el siguiente paso de estudio y se creó reemplazando el sitio de vacancia por un átomo de Fe.

Para el estudio de la absorción de H, se mapeo la superficie de energía del centro de la celda con pasos de 0.01 \AA con cortes perpendiculares al plano (001). La Figura (3.2 (a)) muestra la localización final del átomo de H. La Figura (3.2

3. ABSORCIÓN DE H EN LA ALEACIÓN B2 FEAL CON ANTISITIOS DE FE

b) muestra el entorno químico para la absorción de H.

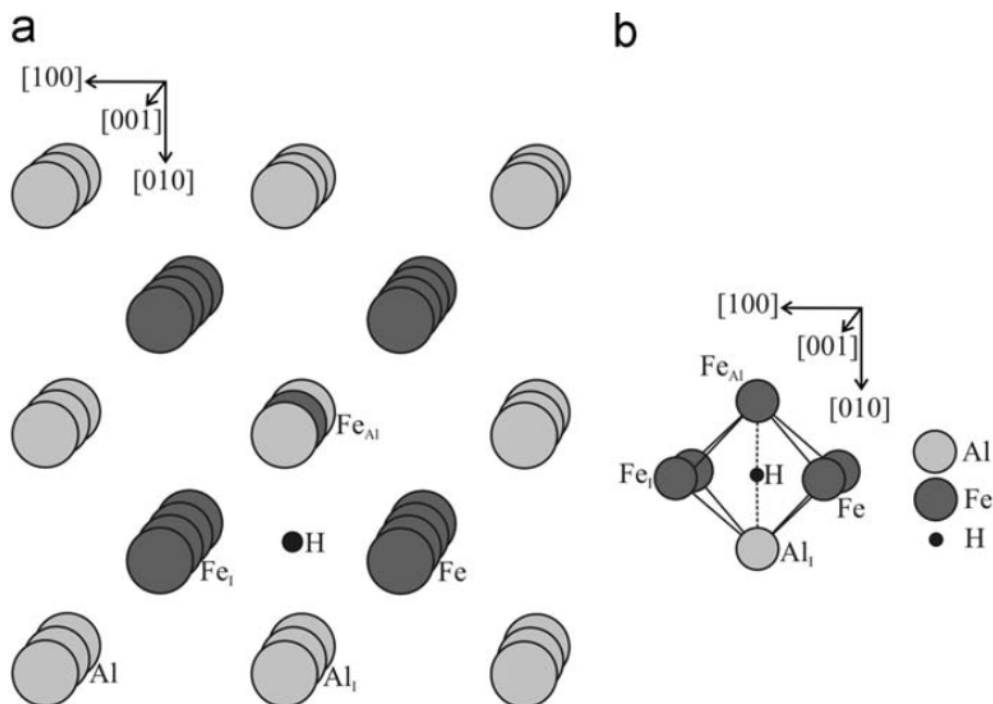


Figura 3.2: Vista esquemática de la aleación $\text{FeAl} + \text{Fe}_{\text{Al}}$ luego de la absorción de H (a) y del entorno de la posición del H (b). El pequeño círculo negro indica la posición de mínima energía para el H.

3.4. Resultados y discusión

La densidad de estados obtenida para la estructura B2 FeAl es similar a la reportada previamente^[29-38,40,135-141]. Cálculos de primeros principios han mencionado la formación de un pseudo “band-gap” al principio de la banda 3d^[140,142]. El ancho de la banda d es de 3.16 eV, el cual corresponde a la extensión de los estados del Fe mientras que los estados basales del Al contribuyen mucho menos presentando varios picos. Cerca del nivel de Fermi, también se encuentra presente un pico, con cierta dispersión, centrado en -10.2 eV el cual corresponde a los estados p del Al (ver Figura 3.3 b). Resultados similares para la DOS proyectada

3. ABSORCIÓN DE H EN LA ALEACIÓN B2 FEAL CON ANTISITIOS DE FE

del Al y Fe fueron reportados por Reddy y colab.^[33].

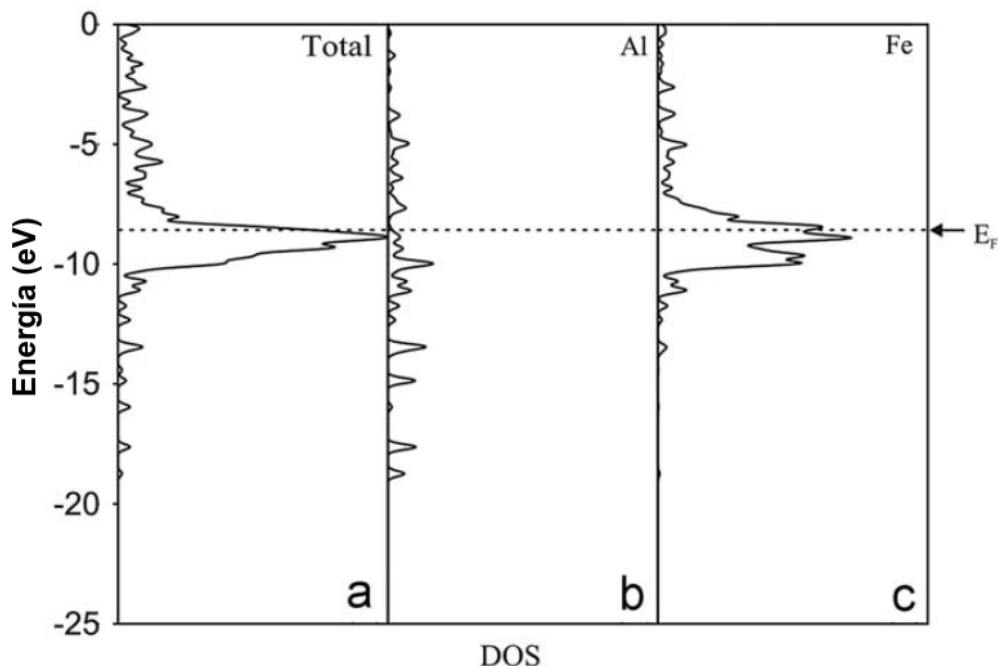


Figura 3.3: Curvas de DOS total para el sistema B2 $FeAl - V_{Al}$ (a); DOS proyectada para un átomo de Al (b) y un átomo de Fe (c).

La composición orbital del Al es $s^{1.05} p^{1.20} d^{0.00}$. La carga electrónica en el Al es un 70 % menor que la correspondiente para átomos de Fe^[143]. La importancia de la transferencia de carga del Al al MT y el llenado de la banda d requiere que un átomo de uno de los últimos MT tenga como vecinos más cercanos a tantos átomos de Al como sea posible, con el fin de facilitar la transferencia de carga y la hibridización del enlace^[30,131]. Varios autores han mencionado la presencia de un fuerte estado d^[131,140,144].

En lo que respecta al enlace, las curvas de COOP en la Figura (3.4) muestran que prácticamente todas las contribuciones son enlazantes. Reddy y colab., mencionaron que la banda de conducción se encuentra muy próxima al nivel de Fermi y está principalmente compuesta por niveles hibridizados Al sp y Fe d^[36]. En la Tabla 3.1 se resume la ocupación de los orbitales de valencia, las poblaciones de

3. ABSORCIÓN DE H EN LA ALEACIÓN B2 FEAL CON ANTISITIOS DE FE

solapamiento y las distancias.

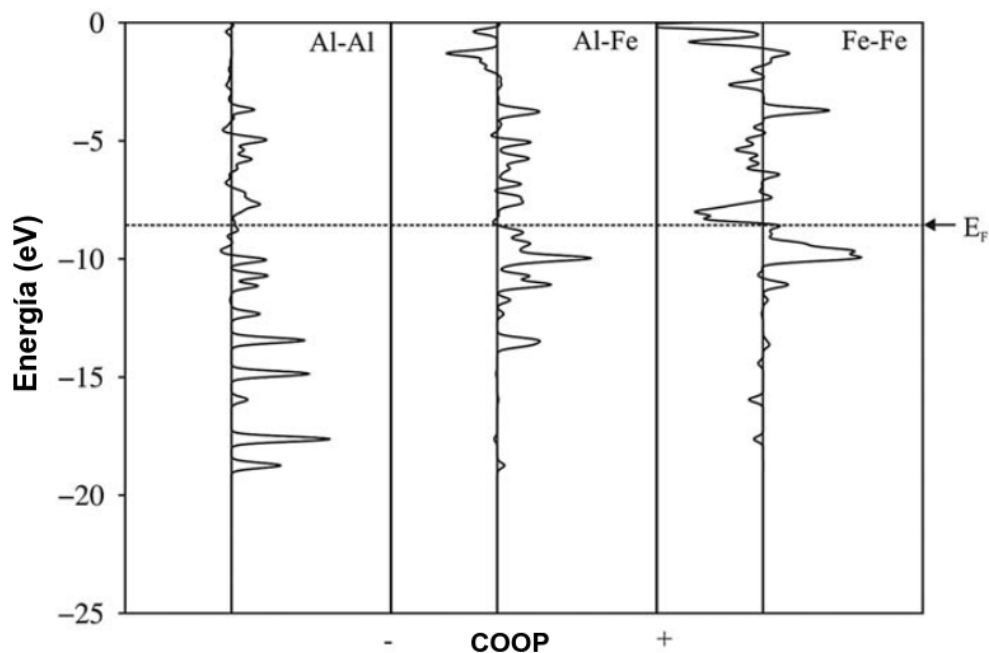


Figura 3.4: Curvas de COOP para los enlaces: Al-Al (a), Al-Fe (b) y Fe-Fe (c) primeros vecinos del sistema B2 $FeAl - V_{Al}$.

Cuando se introduce una vacancia en el modelo, la curva de DOS total del sistema completo (Figura 3.3 a) tiene una apariencia muy similar a la del sistema sin vacancias. La introducción de una vacancia de Al hace que enlace metal-metal se fortalezca (ver Tabla 3.1, ΔOP para todos los metales se incrementa cuando se lo compara con el equivalente sin vacancias). Este efecto ha sido discutido en detalle por Juan y Hoffmann^[145]. Comparando con la aleación pura (sin vacancias), los estados enlazantes de la vacancia son también menos enlazantes y los estados antienlazantes resultan ser menos antienlazantes. Para el “bulk” la mayoría de los estados antienlazantes se encuentran ocupados. Cuando un nivel antienlazante es de hecho más antienlazante que el correspondiente nivel enlazante, se vuelve enlazante; la pérdida del carácter antienlazante domina de cerca a la vacancia (ver Tabla 3.1) causando un incremento en el OP metal-metal.

En el caso de la ocupación del antisitio, $Fe_1 - Fe_{Al}$ se incrementa debido a que

3. ABSORCIÓN DE H EN LA ALEACIÓN B2 FEAL CON ANTISITIOS DE FE

la distancia al antisitio decrece comparado con el caso sin vacancias; por lo tanto, un mayor solapamiento es posible como revelan los valores de OP. Las energías de formación efectivas computadas son 3.50 eV para las vacancias y 1.03 eV para el Fe antisitio. Estos valores se hallan en buen acuerdo con los reportados por Fahnle y colab.^[146].

Estructura	Ocupación electrónica			Tipo de enlace	OP	Δ OP %	Distancias (Å)
	s	p	d				
FeAl- V_{Al}							
Fe ₁	0.44	0.11	6.50	Fe ₁ -Fe	0.139	26.4	2.900
Al ₁	1.07	1.23	0.00	Al ₁ -Al	0.225	2.3	2.900
				Al ₁ -Fe ₁	0.202	27.0	2.511
FeAl-Fe $_{Al}$							
Fe ₁	0.44	0.09	6.24	Fe ₁ -Fe	0.107	-2.3	2.900
Al ₁	1.07	1.22	0.00	Al ₁ -Al	0.225	2.3	2.900
				Al ₁ -Fe ₁	0.182	18.9	2.511
Fe $_{Al}$	0.60	0.09	4.87	Al ₁ -Fe $_{Al}$	0.092	-42.1	2.900
				Fe ₁ -Fe $_{Al}$	0.252	129	2.511
FeAl-Fe $_{Al}$ +H							
Fe ₁	0.41	0.06	6.14	Fe ₁ -Fe	0.083	-22.4	2.900
Al ₁	0.98	1.19	0.00	Al ₁ -Al	0.213	-5.3	2.900
				Al ₁ -Fe ₁	0.093	-48.9	2.511
Fe $_{Al}$	0.53	0.07	6.44	Al ₁ -Fe $_{Al}$	0.000	-100	2.900
				Fe ₁ -Fe $_{Al}$	0.201	-20.2	2.511
H	1.21	0.00	0.00	Fe ₁ -H	0.046		2.044
				Al ₁ -H	0.510		1.450
				Fe ₁ -Fe $_{Al}$	0.280		1.450

Tabla 3.1: Ocupación electrónica orbital, población de solapamiento (OP), Δ OP % y distancias para la aleación B2 FeAl- V_{Al} y B2 FeAl- Fe_{Al}

Como mencionan Kellou y colab.^[132], un antisitio de Fe posee una energía menor que un antisitio de Al. La DOS proyectada para el antisitio de Fe (ver Figura 3.5 d) muestra un fuerte decrecimiento en la densidad cercana a la energía de Fermi. Resultados similares han sido reportados por Kulikov y colab.^[143] cuando consideraron un Fe en el antisitio central.

3. ABSORCIÓN DE H EN LA ALEACIÓN B2 FEAL CON ANTISITIOS DE FE

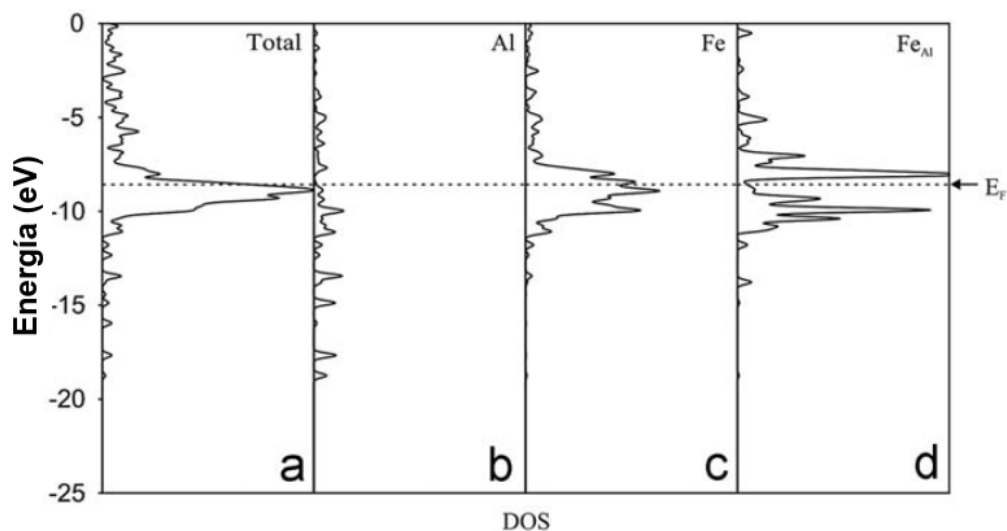


Figura 3.5: Curvas de DOS total para la aleación B2 $FeAl - Fe_{Al}$ (a); DOS proyectada para un átomo de Al (b), un átomo de Fe (c) y el antisitio de Fe (d).

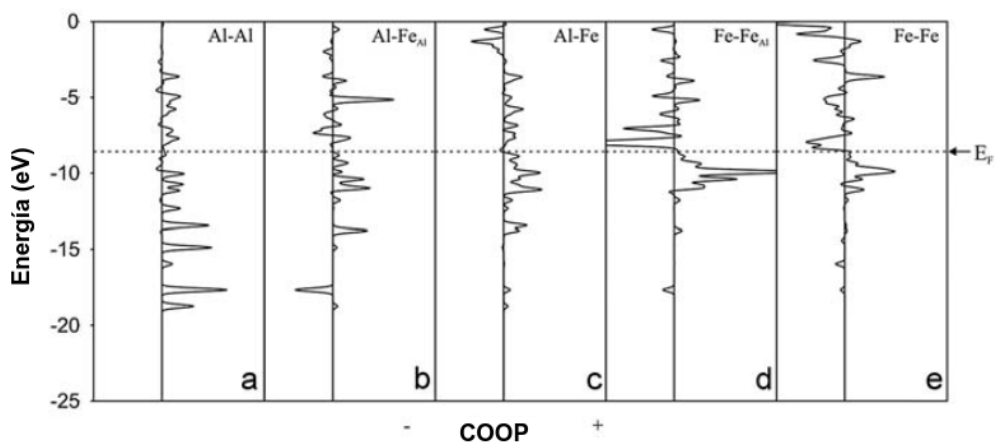


Figura 3.6: Curvas de COOP de la aleación $FeAl - Fe_{Al}$ para los enlaces: Al-Al (a), Al- Fe_{Al} (b), Al-Fe (c), Fe- Fe_{Al} (d) y Fe-Fe (e).

El OP Al-Al prácticamente no cambia con el antisitio de Fe (ver Figura 3.6

3. ABSORCIÓN DE H EN LA ALEACIÓN B2 FEAL CON ANTISITIOS DE FE

y Tabla 3.1). Las curvas COOP para el Fe-Fe presentan algunos estados anti-enlazantes en -17 eV; sin embargo, el efecto total es positivo dando un valor de 14.5%. El OP Fe-Fe antisitio se incrementa un 129% mientras que la distancia disminuye un -13.4%.

La absorción de H es un proceso favorable. La posición final se muestra en la Figura 3.2. Esto corresponde a un sitio intersticial octaédrico (O2), con uno de los átomos de AL reemplazado por Fe. La distancia de equilibrio para el enlace Fe-H es de 2.04 Å y para Al-H y $Fe_{Al} - H$ es de 1.45 Å. La energía de adsorción computada es un 3.48% más estable que para la aleación sin defectos. Se encontró una transferencia electrónica cercana a los $0.21e^-$ proveniente de los metales hacia el H. Los cálculos DFT de Fu y Painter han predicho que el H dilata la red Fe-Al y decrece la fuerza cohesiva cuando el H es absorbido en sitios ricos en Fe^[147]. Fu y Wang han estudiado el efecto del ordenamiento, vacancias y el mecanismo subyacente del efecto fragilizador inducido por el H^[148]. Estos autores han encontrado el hidrógeno localizado en sitios tetraédricos con una distancia Fe-H de 1.55Å con un decrecimiento de la carga del Fe d a lo largo de la dirección Fe-H sobre sitios Fe.

Luego de la absorción de H, la DOS total muestra pequeños picos (ver Figura 3.7) por debajo de -12.eV, lo cual es similar a lo obtenido cuando el H se halla en el sitio intersticial O2 sobre la aleación pura B2 FeAl. La interacción más importante del H se desarrolla con el Al. Una diferencia con la aleación pura, es que el la distancia de equilibrio H-metal son las mismas (1.45 Å).

Las curvas COOP para la aleación B2 FeAl con un antisitio de Fe luego de la absorción de H se muestran en la Figura 3.8. Estas curvas muestran que la interacción Al-Al es prácticamente toda enlazante. La interacción Fe-H presenta algunos picos antienlazantes en -17.5 eV (Figura 3.8 (d)), mientras que el OP Al-H es la interacción más fuerte (ver Figura 3.8 (a)), siendo esta última un 45% más alta que la correspondiente al antisitio de Fe. El OP reportado es mucho menor que el reportado para aleaciones FePd o Fe bcc con defectos^[145,149].

3. ABSORCIÓN DE H EN LA ALEACIÓN B2 FEAL CON ANTISITIOS DE FE

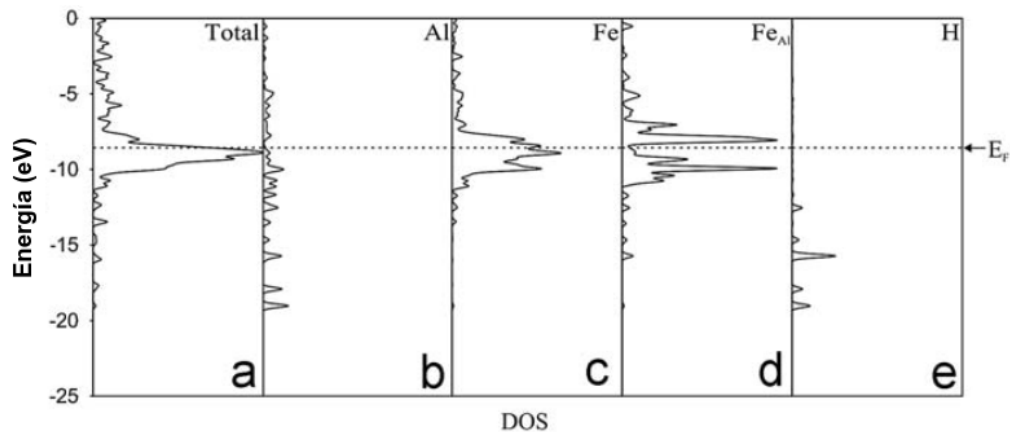


Figura 3.7: Curvas de DOS total para la aleación B2 $FeAl - Fe_{Al}$ luego de la absorción de H (a); DOS proyectada para un átomo de Al (b), un átomo de Fe (c), el antisitio de Fe (d) y un átomo de H (e).

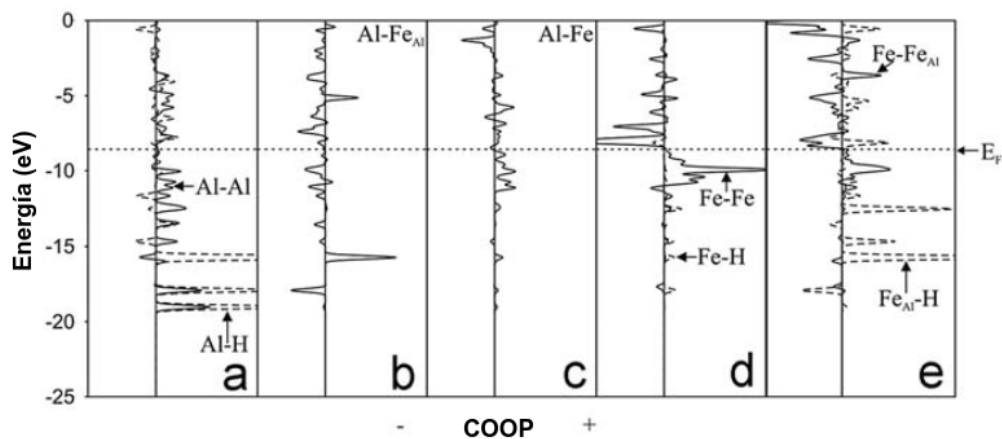


Figura 3.8: Curvas de COOP de la aleación B2 $FeAl - Fe_{Al}$ luego de la absorción de H para los enlaces: Al-Al y Al-H (línea punteada) (a), Al- Fe_{Al} (b), Al-Fe (c), Fe-Fe y Fe-H (línea punteada) (d), Fe- Fe_{Al} y Fe_{Al} -H(e)(línea punteada).

3. ABSORCIÓN DE H EN LA ALEACIÓN B2 FEAL CON ANTISITIOS DE FE

3.5. Conclusiones

De acuerdo a nuestros cálculos, la absorción de H es un proceso favorable en la aleación FeAl. El hidrógeno se estabiliza en un sitio intersticial octaédrico (O2) con un Al reemplazado por Fe.

Las distancias Al-H y $Fe_{Al} - H$ son similares, y se observó una transferencia de alrededor de $0.21 e^-$ desde el metal hacia el H.

La estructura electrónica para la B2 Fe-Al pura con una vacancia de Al muestra una serie de picos sp localizados para los enlaces Al-Al y más deslocalizados para los enlaces Fe-Fe. Considerando el antisitio de Fe luego de la absorción de H, el enlace Al-Al se debilita en un 5.3% respecto a su valor inicial. El H se ubica entre los átomos de Fe y Al como se indica en la Figura 3.2, por lo tanto se forma nuevos enlaces: Fe-H y Al-H a expensas del enlace inicial $Fe_{Al} - Al$. Por otra parte, el enlace Fe-Al (no antisitio) decrece hasta un -48.9% luego de la absorción de H. La interacción Al-H se desarrolla interaccionando con el antisitio de Fe. El enlace Fe-Fe se debilita en un 22%, una situación que es bastante diferente al decrecimiento del 70% obtenido para el Fe bcc cuando el H es absorbido. Esto indicaría que el Al puede proteger algunos enlaces Fe-Fe y este efecto puede ser utilizado para mitigar el bien conocido fenómeno de fragilización por hidrógeno.

Capítulo 4

Adsorción de hidrógeno sobre PdGa (110)

4.1. Introducción

La hidrogenación selectiva de acetileno ($C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$; $\Delta H = -172$ kJ/mol) es un importante proceso industrial utilizado para remover trazas de acetileno en el etileno, el cual es utilizado como materia prima en la producción de polietileno. El acetileno debe ser removido debido a que contamina el catalizador utilizado para polimerizar el etileno en polietileno. Por lo tanto, a través del uso de un catalizador, el acetileno presente en la materia prima debe ser reducido al rango de pocas partes por millón^[12,16,18,19,150,151]. Con el fin de disminuir los costos en la producción del polietileno, se requiere de un catalizador que sea selectivo (afecte solo al acetileno y no modifique al etileno) y estable (que no se desactive fácilmente bajo las condiciones de la reacción) para reducir la cantidad de acetileno sin hidrogenar al etileno presente^[16]. Los catalizadores típicos para esta reacción se fabrican a partir de paladio dispersado sobre óxidos metálicos. El paladio metálico exhibe una gran actividad, aunque presenta una baja selectividad. Esta clase de catalizadores se desactivan frecuentemente^[12] bajo las condiciones necesarias para llevar a cabo la hidrogenación, formando depósitos carbonosos resultantes de la policondensación de compuestos no saturados^[17]. La modificación de estos catalizadores basados en paladio, añadiendo promotores o

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

aleándolo con otros metales ha demostrado un aumento en la selectividad y en la estabilidad a largo plazo en la hidrogenación de acetileno^[18]. Sin embargo, el desempeño catalítico de estos catalizadores modificados continúa siendo insuficiente, por lo que mejoras adicionales conducirán a una disminución en los costos del producción del polietileno. Además de la baja selectividad de los catalizadores basados en paladio, también son necesarias mejoras en su estabilidad a largo plazo.

La desactivación de los catalizadores debida a los depósitos carbonosos requiere que debas ser cambiados frecuentemente en los reactores de hidrogenación. Los catalizadores nuevos presentan una alta actividad y un recalentamiento local del reactor, contribuyendo de esta manera a un aumento en el consumo del etileno y una pérdida en la selectividad^[151].

La limitada selectividad de los catalizadores basados en Pd en el proceso de hidrogenación de acetileno puede ser atribuida a la presencia de ensambles de sitios activos en sus superficies^[18,151]. Restringir el tamaño de los sitios activos en estos catalizadores, es decir evitar la formación de ensambles de átomos de paladio vecinos (también llamado aislación de sitios activos) puede incrementar la selectividad y la estabilidad a largo plazo en los procesos de hidrogenación selectiva. Además de la presencia de átomos de paladio muy próximos entre si, la formación de hidruros de paladio bajo las condiciones de reacción influye substancialmente en la selectividad. Reducir la cantidad de hidrógeno incorporado dentro del catalizador disminuye el suministro de hidrógeno necesario para la reacción e incrementa la selectividad. Cabe aclarar que la modificación de catalizadores basados en paladio mediante la presencia de un segundo componente, afecta por lo menos dos características principales del proceso de hidrogenación de acetileno: la adsorción de hidrógeno y la formación de etileno débilmente adsorbido sobre el metal.

El concepto de utilizar compuestos intermetálicos con enlaces covalentes en lugar de aleaciones representa una manera conveniente de conseguir catalizadores estables a largo plazo, con propiedades electrónicas y estructurales preseleccionadas^[17].

Recientemente Armbrüster y colab.^[69] reportaron que el compuesto intermetálico Pd-Ga constituye un catalizador con gran actividad, selectividad y es-

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

tabilidad para la hidrogenación de acetileno en un exceso de etileno. En el experimento se analizó la hidrogenación y no se evidenció aceptación de hidrógeno en el PdGa; este comportamiento evita la formación de hidruros los cuales provocan una disminución en la actividad del catalizador^[71]. Armbrüster y colab. también destacaron la presencia de un fuerte enlace del tipo covalente entre los átomos de Pd y de Ga lo que implica además una gran estabilidad del catalizador bajo las condiciones de reacción^[152].

Las estructuras ordenadas forman grandes barreras para la química subsuperficial y previenen además grandes ensambles en la superficie del Pd^[153]. Una inspección de la superficie (111) del compuesto intermetálico PdGa, revela una superficie suave con una celda unidad de (1x1) donde no ocurre segregación. Las propiedades de co-adsorción indican un truncamiento del “bulk” del compuesto intermetálico con un enlace covalente Pd-Ga^[154].

En nuestro estudio, seleccionamos el galio como parte del IMC, debido a que este es conocido por ser catalíticamente inactivo en las reacciones de hidrogenación, y por lo tanto no afectará los átomos aislados de Pd en el compuesto intermetálico Pd-Ga. Por lo que el Ga actúa como espaciador y forma una matriz para aislar los átomos de Pd. En ésta, los átomos de Pd se encuentran separados entre sí y su entorno atómico queda fijo por la estructura cristalina, lo que debería resultar en una abundancia de sitios aislados de paladio en la superficie. Por otro lado, la interacción covalente entre los átomos de Pd y de Ga provee estabilidad in-situ para la estructura cristalina así como también la polarización de los átomos de Pd con el fin de maximizar la barrera de activación para los átomos de hidrógeno impidiendo que entren en el “bulk”, de esta manera previene la formación de hidrógeno subsuperficial, mejorando la selectividad^[17].

4.2. Modelo computacional y modelado de la superficie

El compuesto intermetálico PdGa presenta una estructura $P2_13$ con un parámetro de red $a_0 = 4,909 \text{ \AA}$ ^[98-100]. La estructura cristalina (1:1) PdGa se ha reportado recientemente^[155]. Este compuesto intermetálico tiene una estructura cubica sim-

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

ple distorsionada (véase Figura 4.1(a)), donde cada paladio se encuentra rodeado por siete átomos de galio (Figura 4.1(b)).

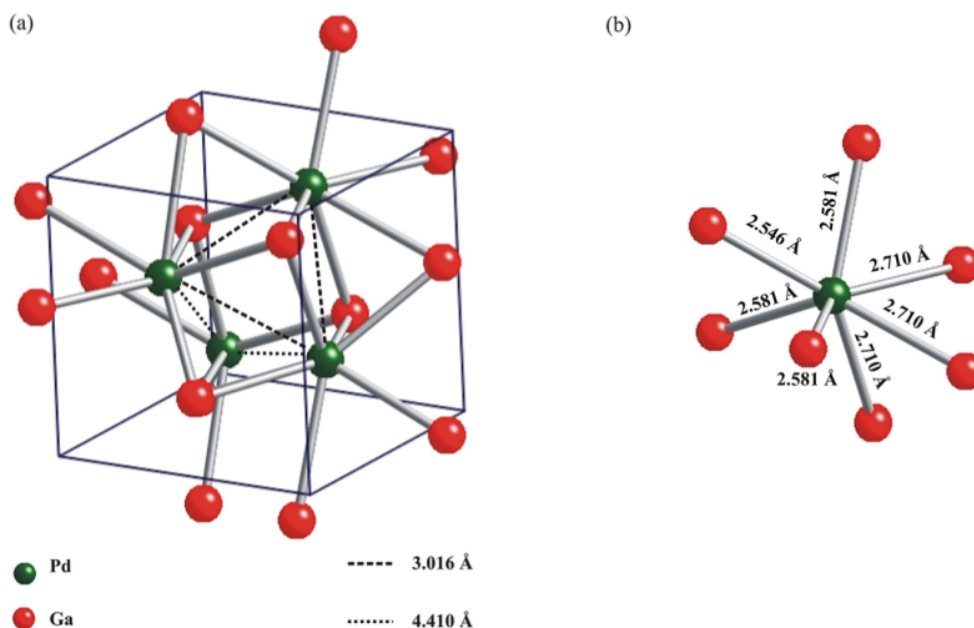


Figura 4.1: Vista esquemática de la celda unidad de la estructura $P2_13$ PdGa (a) y de las distancias de enlace entre átomos de Pd y Ga (b)

En nuestro estudio, se seleccionó el plano cristalográfico (110) debido a que este es el plano de clivaje y puede ser expuesto como superficie catalítica con mayor facilidad. Se utilizó la teoría del Funcional de la Densidad para calcular las energías de adsorción, trazar las interacciones orbitales relevantes y discutir las consecuencias electrónicas de incorporar H a la superficie. En las próximas secciones, se detallarán las características del método computacional y los modelos de adsorción utilizados.

4.2.1. Método computacional

Realizamos cálculos de primeros principios basados en DFT. Se utilizó el paquete de simulación VASP para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham con condiciones de borde periódicas y un conjunto de ondas planas^[155–157]. Las interacciones

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

ion-electrón fueron descritas mediante el uso de pseudopotenciales del tipo ultrasuaves^[119], las energías de intercambio y correlación fueron calculadas utilizando la expresión de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para la aproximación del gradiente generalizado en su forma spin-polarizado (GGA-PBE)^[158]. Se utilizó una energía cinética de corte de 290 eV para todos los cálculos; la cual converge a un valor de la energía total de aproximadamente 1 meV/átomo y 0.001 Å para la celda primitiva del “bulk”. El esquema Monkhorst-Pack se utilizó para el mapeo de los puntos K^[118]. La constante de red de equilibrio es de 4.899 Å, la cual se obtuvo a partir de la convergencia de una malla de $7 \times 7 \times 7$. Este valor para la constante de red, se encuentra en acuerdo con datos experimentales obtenidos a partir de un análisis XRD. Además se realizó el análisis de Bader para calcular las cargas electrónicas en los átomos antes y después de la adsorción de hidrógeno^[159]. Se definió la energía de enlace (cohesión) $PdGaH_n$ con respecto a los átomos aislados como

$$\Delta E_{coh}(PdGa + nH) = E_{Total}(PdGa + nH) - E_{Total}(PdGa) - nE_{Total}(H_{atomo}) \quad (4.1)$$

donde n representa el número de átomos de hidrógeno del sistema. La estabilización de $PdGaH_n$ puede ser evaluada de manera más eficiente comparando las energías de adsorción de $PdGaH_n$, partiendo de la superficie intermetálica y el hidrógeno molecular, es decir

$$\Delta E_{ads}(PdGa+nH) = E_{Total}(PdGa+nH) - E_{Total}(PdGa) - \frac{n}{2}E_{Total}(H_2molecular) \quad (4.2)$$

Aquí el primer término de la derecha representa la energía total de la supercelda utilizada, la cual incluye 32 átomos de Pd, 32 átomos de Ga y 1 o 2 átomos de hidrógeno según el caso considerado. El segundo término es la energía total de la supercelda intermetálica, mientras que el tercer término representa la energía de un átomo de hidrógeno o la mitad de la energía de una molécula de hidrógeno; la cual fue calculada situando el H_2 en una caja cúbica de 10 Å de lado y realizando un cálculo de puntos Γ . Se obtuvo una distancia de enlace para el H_2 de 0,751Å y una energía de enlace de -4.52 eV, en claro acuerdo con valores experimentales obtenidos para dicha magnitud^[160].

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

Con el fin de entender las interacciones y enlaces H-PdGa, se utilizó el concepto de Densidad de Estados (DOS) y el de Población de Solapamiento de Orbitales Cristalinos (COOP) descrito por Hoffmann^[121]. Observando la curva de COOP, se analizó en que proporción un estado en particular contribuye en el enlace entre átomos u orbitales^[161]. Dichas curvas fueron calculadas a través del código SIESTA^[161,162].

4.2.2. Superficie y modelo de adsorción

Se representó el plano (110) por medio de una supercelda. Con el fin de obtener un mejor compromiso entre el tiempo computacional y la eficiencia del modelo, se decidió utilizar un “slab” de 7 capas, separado en la dirección [110] por regiones de vacío. El espesor de las regiones de vacío utilizadas fue de 10 Å, lo que se considera suficiente a fines de evitar la interacción del hidrógeno con otras superficies. El espesor del “slab” de PdGa(110) debe ser tal que aproxime la estructura electrónica del “bulk” PdGa aún en las capas internas.

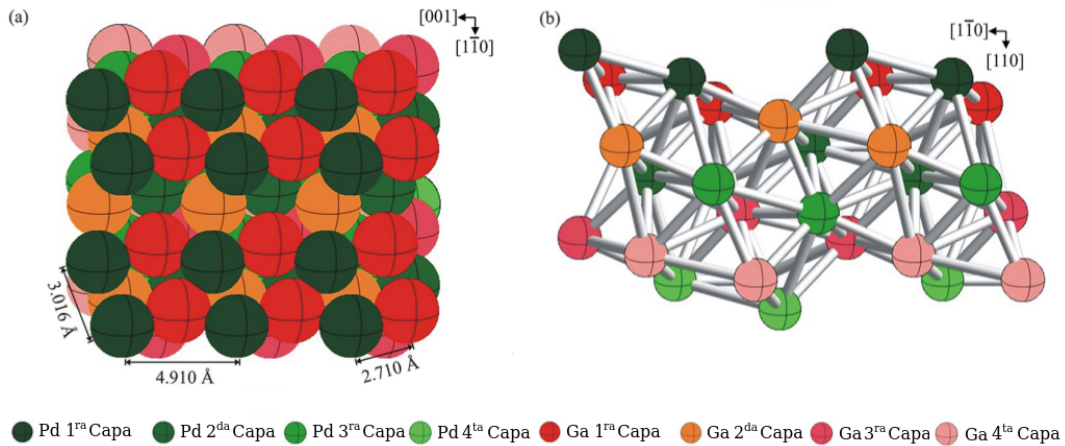


Figura 4.2: Vista esquemática de las primeras cuatro capas del slab PdGa(110); vista “top” (a) y vista lateral (b).

El espaciado entre los planos en el PdGa(110) es de 1.745 Å. Este valor no se corresponde con el de una estructura cúbica simple debido a que cada plano tiene átomos por encima, sobre y por debajo de la línea media del mismo. Esto

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

significa que cada línea posee tres valores diferentes en la dirección $[110]$. Con el fin de clarificar lo mencionado anteriormente en la Figura 4.2 se muestran las cuatro primeras capas del “slab”.

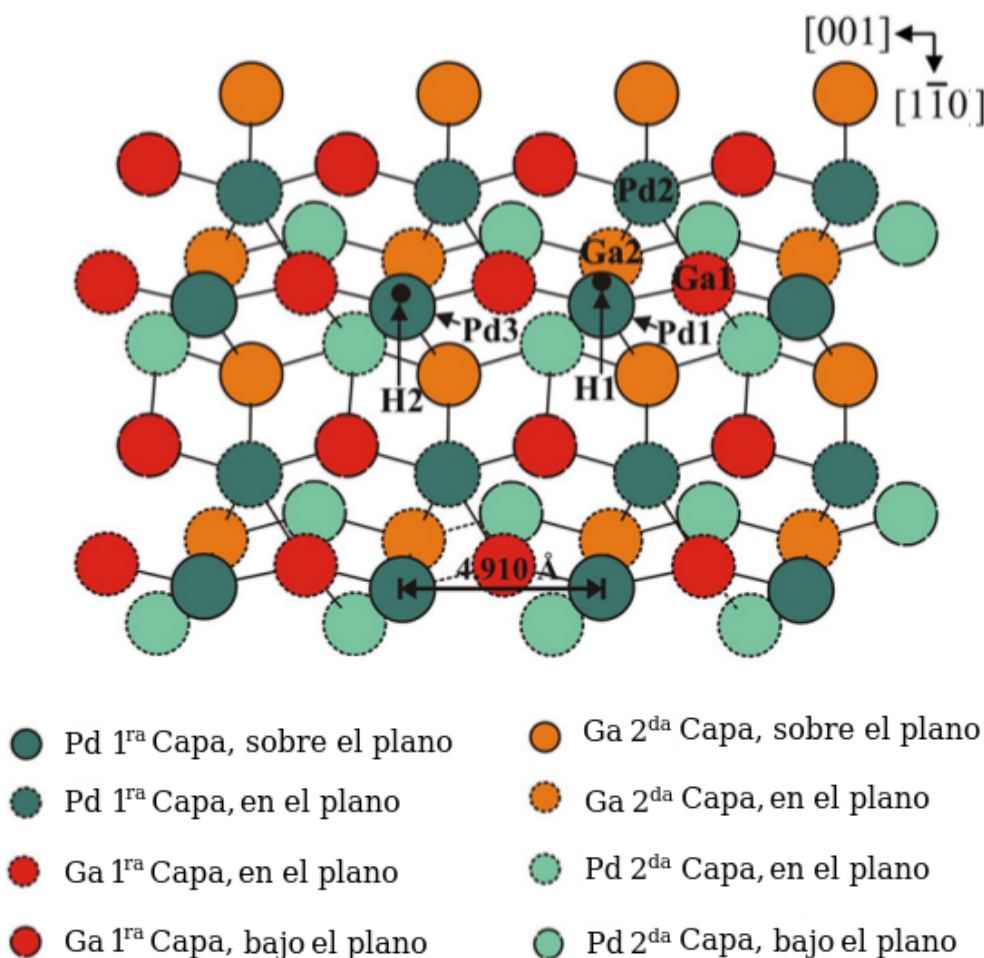


Figura 4.3: Vista esquemática de la superficie PdGa(110) luego de la adsorción de H_1 y H_2 . Se muestran las posiciones de los átomos de Pd y de Ga para las diferentes capas

El plano (110) presenta dos posibles terminaciones superficiales, una en donde los átomos expuestos son galios y otra en donde los átomos expuestos son paladios. En nuestro estudio nos avocaremos a esta última debido a que tiene mejores

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

propiedades catalíticas, puesto que el Ga no adsorbe hidrógeno. Para el estudio de la adsorción de H en bajo cubrimiento sobre la superficie PdGa(110), la distancia entre la misma y el átomo de H fue optimizada considerando la relajación de las primeras cuatro capas del slab metálico hasta que se obtuvo una convergencia de 1 meV en la energía total; las restantes tres capas se mantuvieron fijas. El H es adsorbido en un sitio “top” sobre el Pd. Luego de la optimización, un segundo átomo de hidrógeno se sitúa en el próximo sitio “top” sobre un átomo de Pd como se aprecia en la Figura a 4.3

La energía fue calculada a través del uso de la ecuación (4.2). Existe otro modo de adsorción para dos hidrógenos sobre un mismo átomo de paladio, formando un triángulo Pd-H-H^[163,164]. Este caso de adsorción también fue calculado y comparado con la adsorción del clivaje (rompimiento) de los 2 átomos de H sobre los 2 átomos de Pd vecinos.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. PdGa bulk y PdGa(110)

Los valores calculados para la constante de red de equilibrio a y el módulo de “bulk” B_0 se encuentran levemente por debajo de los valores experimentales para dichas magnitudes, en un 1 % y 2 % respectivamente. Considerando la superficie del “slab”, el espaciado entre capas en nuestro modelo cambia menos del 1.2 % desde la primera a la cuarta capa. La distancia entre dos sitios “top” sobre átomos de Pd en la superficie es de 4.910 Å, y la distancia media entre átomos de Pd-Ga es de 2.710 Å (ver Figura 4.3).

La estructura electrónica para el “bulk” presenta una superposición de estados de Pd y de Ga en todo el rango (ver Figura 4.4). El Ga está representado por estados del tipo s y p (ver población s y p en la Tabla 4.1 y Figura 4.4 (c)), mientras que el Pd también presenta una banda d con un ancho de 4.2 eV (ver Figura 4.4 (b)). La DOS total computada coincide completamente con la reportada por Kovnir y colab.^[17,165].

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

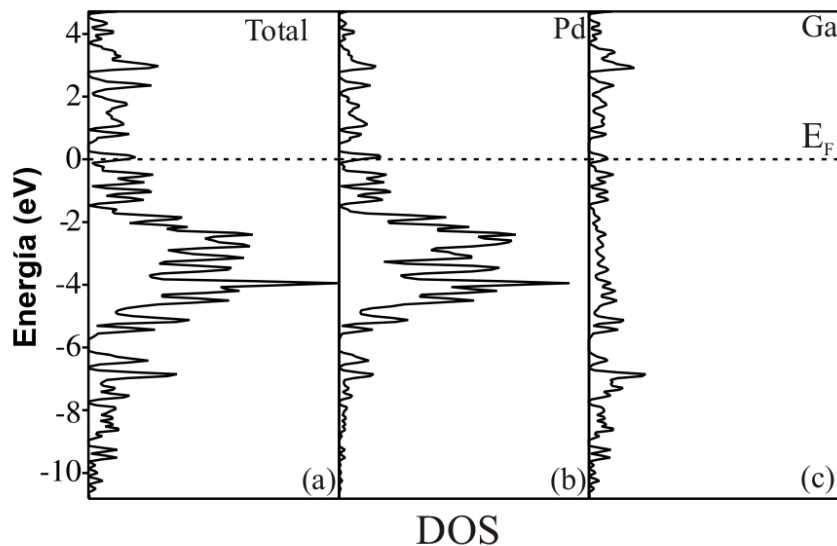


Figura 4.4: Curvas de DOS total para PdGa $P2_13$ “bulk” (a). DOS Proyectada para un átomo de Pd (b) y para un átomo de Ga (c).

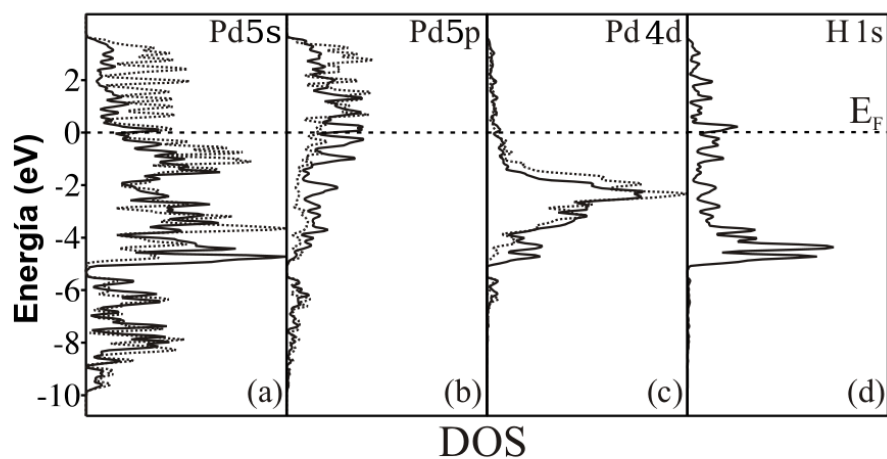


Figura 4.5: Descomposición orbital para la curva de DOS proyectada para Pd1 antes (línea punteada) y después (línea continua) de la adsorción de un H (a-c). DOS proyectada para H1 luego de la adsorción

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

El espectro sincrotrón XPS de la banda de valencia para Pd y PdGa puro, detecta un fuerte decrecimiento en la intensidad de las bandas cerca de E_F para el compuesto intermetálico. Mediciones recientes del calor específico muestran que la DOS del PdGa en el nivel de Fermi se reduce hasta un 15 % con respecto a la DOS del Pd fcc^[71]. Rosenthal y colab. midieron estados vacíos en el espectro de fotoemisión para el PdGa cerca de E_F ^[154].

Un número substancial de estados p penetra la banda d. La dispersión de las bandas s y p es mucho mayor que la de la banda d, lo que indica una naturaleza más contraída en los orbitales d. Si se mira detalladamente la composición de las capas tipo “bulk” del “slab”, puede apreciarse que la ocupación electrónica para los orbitales: *Pd* $d^{9,70}$ $s^{0,71}$ $p^{0,42}$ y *Ga* $s^{1,68}$ $p^{0,45}$, se halla próxima a los valores correspondientes obtenidos para el “bulk” PdGa, *Pd* $d^{9,68}$ $s^{0,72}$ $p^{0,45}$ y *Ga* $s^{1,69}$ $p^{0,46}$. De acuerdo a cálculos previos^[19] y a la electronegatividad^[166] de los elementos, el Pd se encuentra cargado negativamente. En la Tabla 4.1 se muestran la ocupación electrónica total para el Pd (en PdGa), $10.85 e^-$, mientras que el correspondiente valor para paladio puro fcc es de $9.99 e^-$. También se detectó un aumento en la ocupación de la banda d comparada con el paladio fcc, obteniéndose un valor de $9.88 e^-$ para el Pd en PdGa y $9.27 e^-$ para el Pd fcc. Este último resultado se halla en concordancia con resultados experimentales reportados por Kovnir y colab.^[17]

Para la superficie con terminación Pd, la ocupación electrónica calculada es *Pd* $d^{9,88}$ $s^{0,80}$ $p^{0,22}$ y *Ga* $s^{1,71}$ $p^{0,44}$. Los orbitales de los átomos de la superficie presentan de alguna manera menos dispersión; es decir, forman bandas más angostas. Esto se debe a que tiene una menor cantidad de primeros vecinos (4 para el Pd y 5 para el Ga) comparado con los átomos de las capas interiores (7 para el Pd y 6 para el Ga). La disminución en el número de coordinación reduce el número de solapamientos posibles para el átomo, y esto eventualmente determina el ancho de la banda. La descomposición de la DOS (ver Fig. 4.4 a) en el “bulk” (línea punteada) y en la superficie muestran el efecto anteriormente mencionado. Los estados correspondientes a los átomos superficiales presentan una menor dispersión y algunos de ellos se hallan por encima del nivel de Fermi.

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

Estructura	Ocupación electrónica			Enlace	OP	Δ OP %	Distancias (Å)
	s	p	d				
Pd fcc							
Pd	0.45	0.27	9.27	Pd-Pd	0.102		2.750
PdGa "bulk"							
Pd	0.72	0.45	9.68	Pd-Pd	0.090		3.012
Ga	1.69	0.46	0.00	Pd-Ga	0.132		2.710
PdGa slab							
Pd 4th layer	0.71	0.42	9.70	Pd-Pd	0.086		3.016
Ga 4th layer	1.68	0.45	0.00	Pd-Ga	0.130		2.709
PdGa (110)							
Pd	0.80	0.22	9.88	Pd1-Pd2	0.142		3.016
Ga	1.71	0.44	0.00	Pd1-Ga1	0.137		2.710
PdGa +1H							
Pd	0.61	0.58	9.76	Pd1-Pd2	0.064	-54.9	3.023
Ga	1.74	0.35	0.00	Pd1-Ga1	0.126	-8.0	2.592
H	1.32	0.00	0.00	Pd1-H1	0.643		1.621
PdGa +2H							
Pd	0.60	0.57	9.75	Pd1-Pd2	0.053	-62.7	3.012
Ga	1.75	0.30	0.00	Pd1-Ga1	0.137		2.569
H	1.33	0.00	0.00	Pd1-H1	0.640		1.619
				Pd3-H2	0.642		1.620

Tabla 4.1: Ocupación orbital electrónica, población de solapamiento (OP), porcentaje de cambio de OP (Δ OP %) y distancias para PdGa y PdGa+nH

En lo que respecta a los enlaces, los valores de OP para Pd-Pd y Pd-Ga "bulk" son 0.090 y 0.132, mientras que en la superficie los valores registrados fueron de 0.142 y 0.137 respectivamente (ver Tabla 4.1). En el "slab", los OP Pd-Pd y Pd-Ga para átomos internos, presentan valores de 0.086 y 0.130, los cuales se hallan muy próximos a los valores hallados en la estructura tridimensional.

Las contribuciones al OP, orbital por orbital, se detallan en la Tabla 4.2. Las interacciones principales son s-s y s-p seguidas por d-p y d-s. No se detectaron interacciones d-d. Resultados recientes basados en NMR, confirman indirectamente el esquema de enlace covalente entre los átomos de Ga y de Pd^[71].

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

	Pd1-Pd2			Pd1-Ga1			H1	
	PdGa(110)	PdGa+1H	PdGa+2H	PdGa(110)	PdGa+1H	PdGa+2H	PdGa+1H	PdGa+2H
s-s	40.6	12.9	8.5	13.3	10.09	9.8	51.4	51.3
s-p	35.7	41.1	37.0	67.4	57.1	57.3	46.7	46.4
s-d	5.4	6.8	12.5	0	0	0	1.9	2.1
p-p	5.5	11.4	7.9	11.8	12.5	11.9	-	-
p-d	12.2	27.8	34.1	7.5	19.5	21.0	-	-
d-d	0.0	0.00	0.0	-	-	-	-	-

Tabla 4.2: Contribuciones porcentuales, orbital por orbital, a la población de solapamiento (% COOP) para Pd1-Pd2, Pd1-Ga1 y Pd1-H1 en el sistema PdGa(110) +nH

4.3.2. Adsorción de hidrógeno sobre PdGa(110) relajada

Se encontró un enlace H en un sitio top sobre el Pd (ver Figura 4.3) con una distancia Pd-H de 1.621 Å y una energía de estabilización de -0.70 eV (ec. (4.1)). La distancia de enlace Pd-H se encuentra muy próxima a la suma del radio atómico del Pd y el H, no se detectaron interacciones entre el Ga y el H. Se prevee que el sitio "top" sea endotérmico con respecto al H_2 gaseoso y la superficie limpia de PdGa por +0.44 eV (como se definió en la ecuación (4.2)). Nuestra predicción sobre la geometría del sitio puede ser comparada con cálculos realizados en la superficie Pd(100), donde la distancia más cercana Pd-Pd es de 2.76 Å. Tománek y colab.^[166] reportaron una energía de estabilización de -1.86 eV y una distancia de enlace de 1.56 Å para el H ubicado en posición "top" sobre Pd(100). Dong y Hafner reportaron la disociación de H_2 sobre sitios "top" como inestable sobre Pd(111) con una distancia Pd-H de 1.55 Å^[167]. Nuestras predicciones teóricas se encuentran en acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por Klanjšek^[71], el cual no detectó adsorción de H tal como lo requiere un buen catalizador para ser utilizado en el proceso de hidrogenación. Claramente, el hidrógeno solo se adsorberá disociativamente si el incremento de energía neta es $\Delta E_{Hads} > 0$. Este no es el caso para un átomo de hidrógeno. Sin embargo, la situación se revierte si se consideran dos átomos de hidrógeno simultáneamente sobre sitios "top" de dos átomos de Pd adyacentes: -0.275 eV/H y una distancia Pd-Pd de 4.909 Å. En lo que respecta a la adsorción de dos átomos de hidrógeno sobre dos átomos de Pd aislados, la energía de estabilización es de -2.85 eV (-1.425 eV/H). Cabe aclarar que, debido a restricciones geométricas en el caso de H/PdGa(110), el sitio natural de adsorción es sobre un átomo de Pd y en posición "top". Un resultado

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

similar para el sitio “top” fue reportado recientemente en una revisión sobre la adsorción y absorción en el sistema H-Pd publicada por Jewell y Davis^[168]. La distancia más grande entre átomos de paladio es de 4.910 Å ($Pd_1 - Pd_3$) y la distancia más corta es 3.016 Å ($Pd_1 - Pd_2$) (ver Figura 4.3); si se las compara con el Pd puro (2.750 Å), esta puede ser una de las razones de la selectividad del PdGa como catalizador en la hidrogenación^[71].

El hidrógeno subsuperficial en metales de transición y en aleaciones cerca de la superficie, es típicamente endotérmico con respecto a la fase gas $H_{2/g}$ ^[169]. El rol del hidrógeno subsuperficial en la adsorción de etileno sobre Pd(111) y nanopartículas de Pd ha sido previamente reportado por otros autores^[170,171]. El enlace covalente entre Pd-Ga previene la formación de hidruros subsuperficiales y reduce el suministro de hidrógeno en la hidrogenación no selectiva y, por lo tanto, incrementa la selectividad. Esto fue confirmado por medio de un análisis de activación Gamma inducida (Prompt Gamma Activation, PGAA)^[17]. La energía computada en nuestro trabajo para el H subsuperficial sobre la superficie PdGa(110) es completamente inestable, lo cual se encuentra en acuerdo con mediciones experimentales previas^[17]. En el caso de la adsorción de dos átomos de hidrógeno sobre el mismo Pd, nuestros resultados indican una geometría favorable como se ha predicho con anterioridad para Pd/grafeno^[162]. Sin embargo, esta estructura es 0.40 eV menos estable que la adsorción sobre dos sitios Pd aislados, cada uno con un hidrógeno. Esta geometría de adsorción puede estar presente con cubrimientos de hidrógeno más elevados.

En lo que respecta a la estructura electrónica, no se encontraron cambios significativos en el nivel de Fermi luego de la adsorción de H, como era de esperarse. La DOS total es dominada por los átomos de Pd tanto del “bulk” como de la superficie, así como también por los átomos de Ga, por lo que los cambios luego de la adsorción de H son muy sutiles. En el enlace con la superficie existe transferencia electrónica desde el átomo de Pd hacia el H en una cantidad de $0.33 e^-$. La estructura PdGa fue estudiada utilizando diferentes métodos tales como la adsorción de CO, XPS in-situ y PGAA^[17]. Los resultados XPS muestran que no hay carga en la estructura electrónica de la superficie bajo las condiciones de reacción. Esta conclusión se halla en total concordancia con nuestros resultados sobre el efecto del hidrógeno en la estructura electrónica de la superficie PdGa(110).

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

La Figura 4.6 muestra la DOS total del sistema junto con la contribución perteneciente al H. La barra en la parte derecha de la Figura 4.6 (d) indica el nivel de energía del orbital 1s del H antes de la interacción, referenciado al nivel de Fermi.

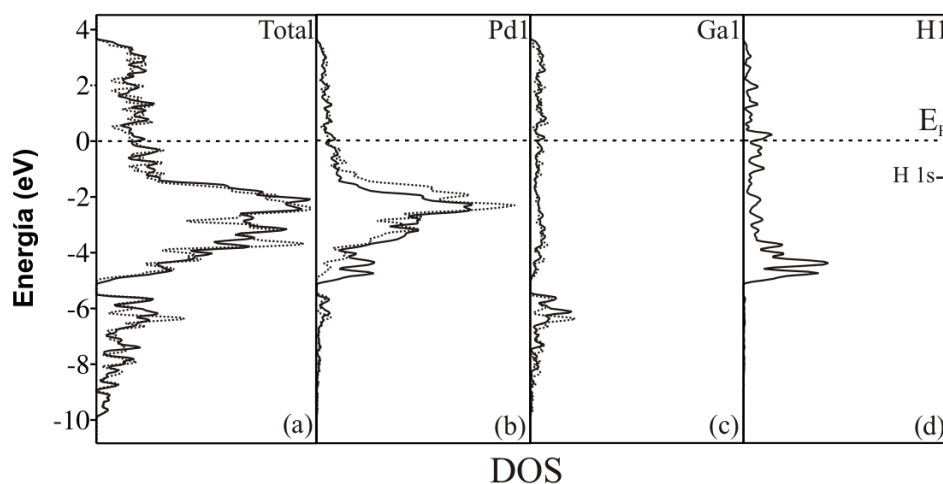


Figura 4.6: Curvas de DOS para el sistema 2H/PdGa(110) (a), DOS proyectada para: un átomo de Pd (b), un átomo de Ga (c) y un átomo de H (d), antes (línea punteada) y después (línea continua) de la adsorción de un átomo de H. La barra sobre la derecha indica el nivel de energía H 1s relativo a la E_F antes de la adsorción.

No se ha registrado un desdoblamiento del estado H-Pd en el fondo de la banda d (ver Figura 4.6(d) en -5 eV). Resultados similares fueron reportados por Tománek y colab.^[166] en el caso de la adsorción de H sobre un sitio “top” en Pd(100). Este fraccionamiento de estados se halla claramente presente en hidruros de Pd^[172]. La presencia de estados divididos estabilizados de H en la densidad de estados fue detectada en el estudio de la reconstrucción de Pd(110) inducida por H. El H es adsorbido en un sitio tetravalente con una distancia Pd-H de 2.11 Å^[173].

Un análisis del enlace entre el H y la superficie revela que la principal contribución al enlace Pd-H proviene de los orbitales 1s del H, 5s y 5p_z del Pd; mientras

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

que los restantes orbitales contribuyen en un 3% (ver Tabla 4.2). Los estados entre -6 y -4 eV (Figura 4.6 (d)) están compuestos en un 51% por estados s, 47% por estados p y alrededor de un 2% de estados d.

Como puede apreciarse en la Tabla 4.1, el enlace H-Pd se obtiene a expensas de un debilitamiento entre los vecinos más cercanos Pd1-Pd2, a 3.016 Å (Figura 4.3). Por lo tanto, el OP del enlace Pd1-Pd2, que involucra átomos de Pd directamente ligados al H, se reduce a un 55% de su valor original en la superficie pura PdGa. Comparando las curvas de COOP para el Pd ligado al H con Pd1-Pd2 en la superficie pura (Figura 4.7 a), puede apreciarse que los estados enlazantes en -1.1 eV no están presentes luego de la adsorción de H; esto hace que las interacciones Pd1-Pd2 sean menos enlazantes. El OP Pd-Ga presenta pequeños cambios (Figura 4.7 b) y como se ha mencionado antes, no se han detectado enlaces Ga-H. La distancia de enlace es un 5% más corta luego de la adsorción de H. Cuando un segundo H es considerado en un Pd vecino (de la superficie) del que adsorbió el primer H, el OP en Pd1-Pd2 decrece solo un 7% adicional. En conclusión, tanto el enlace H1-Pd1 como el H2-Pd3 se comportan como “sitios aislados” en donde el Ga actúa como un diluyente y el compuesto mantiene el arreglo estructural de la aislación de sitios. Estos resultados se hallan en concordancia con el concepto de “sitios aislados”, experimentalmente abordado por Kovnir y colab.^[17].

Finalmente, también se calculó la frecuencia de vibración del hidrógeno ligado a la superficie. La frecuencia de vibración encontrada para el enlace Pd-H fue de 1669.82 cm^{-1} , y para el Pd del “slab” es de 112.13 cm^{-1} . Este resultado refleja cierta analogía con el reportado por Tománek y colab.^[166] para el caso de H/Pd(100) y H/Pd(110), donde las frecuencias encontradas fueron de 1750.54 y 2121.62 cm^{-1} respectivamente. Más recientemente, Andrews y colab.^[174] calcularon el espectro infrarrojo del Pd(H_2) en argón sólido. La distancia de enlace Pd-H obtenida fue de 1.54 Å , y la frecuencia de vibración encontrada estaba en el rango de $1400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, dependiendo de las bases o pseudopotenciales utilizados. Desafortunadamente, no se registran datos experimentales para H/PdGa(110).

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

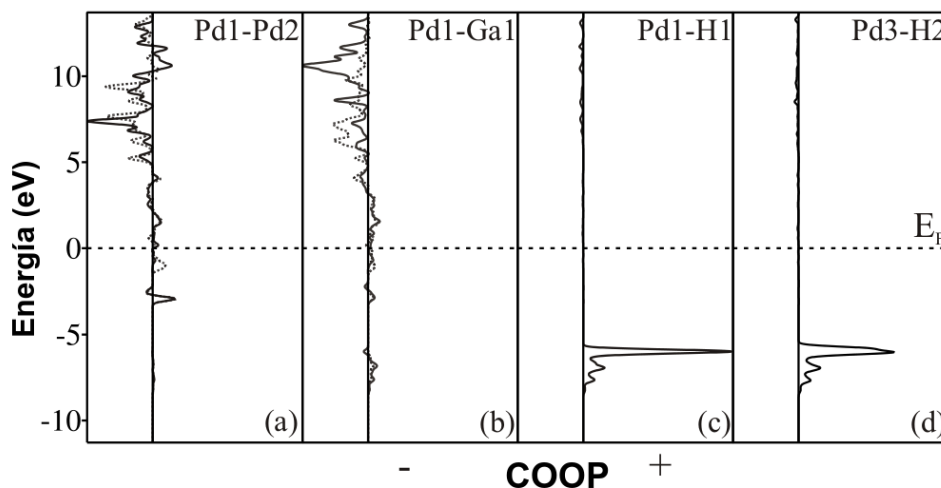


Figura 4.7: Curvas de COOP Pd-Pd, Pd-Ga y Pd-H para la superficie PdGa(110) con uno (a-c) y dos (d) átomos de hidrógeno adsorbidos

4.4. Conclusiones

La estructura electrónica del H en el IMC PdGa $P2_13$ ha sido estudiada mediante cálculos DFT. Se han estudiado los siguientes casos: uno o dos átomos de hidrógeno en dos sitios “top” sobre átomos adyacentes de Pd en la superficie (110).

La adsorción de H es -0.70 eV estable con respecto al átomo aislado, aunque es 0.44 más inestable con respecto a la molécula gaseosa H_2 . Sin embargo, cuando dos átomos de hidrógeno son considerados, la energía de adsorción es de -1.425 eV/átomo. Estos resultados se hallan en concordancia con los calculados para sitios “top” en las superficies metálicas del Pd fcc (100) y (110).

La interacción Pd-H ocurre principalmente vía los orbitales Pd 5s - H 1s y 5p - H 1s con una pequeña contribución de los orbitales 4d. Se encontró que el H se carga negativamente. El enlace Pd-H se forma a expensas del enlace Pd-Pd. Estos resultados se condicen con los encontrados para superficies de Pd fcc^[166,167] y aleaciones PdGa^[17,19]. No se detectó interacción Ga-H, y el segundo hidrógeno

4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA (110)

interactúa con el sitio “top” vecino sobre el Pd de una manera “aislada”, como se aprecia tanto en las curvas de DOS como de COOP.

La frecuencia de vibración de la distancia de enlace Pd-H se halla próxima a las encontradas para enlaces similares en superficies metálicas y moléculas diatómicas en argón sólido^[166,174].

Capítulo 5

Estudio ab-initio de la adsorción de CO sobre PdGa (110)

5.1. Introducción

Los portadores de energía son utilizados para almacenar, transportar y distribuir energía de una manera práctica. La conversión de energía en electricidad hace más fácil su transporte. El hidrógeno es uno de los más prometedores portadores de energía para el futuro. Es un combustible altamente eficiente y poco contaminante que puede ser utilizado para transporte, calefacción y generación de energía en lugares donde es difícil utilizar electricidad^[175]. Dado que el hidrógeno gaseoso no se encuentra en estado natural en la Tierra, éste debe ser manufacturado. Existen cuatro métodos básicos para la producción de hidrógeno en la actualidad: el reformado por vapor de H_2O , oxidación parcial, el reformado autotérmico y la electrólisis del H_2O .

El proceso más utilizado en la industria es el reformado por vapor de agua de hidrocarburos u oxigenatos. En la categoría de los oxigenatos, el metanol es particularmente importante en procesos industriales debido a que es de fácil manejo y almacenamiento. El reformado por vapor de agua de metanol ($MSR, CH_3OH + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO_2$) es considerado uno de los caminos más prometedores para obtener hidrógeno de alta pureza para su uso en celdas de combustible portátiles. Sin embargo, la principal desventaja es la formación de CO como un subpro-

5. ESTUDIO AB-INITIO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE PDGA (110)

ducto, el cual debe mantenerse a niveles inferiores a 20 ppm para prevenir el envenenamiento del catalizador de la celda de combustible.

En 1993, Iwasa y colab.^[176] reportaron que el Pd/ZnO es un catalizador de alta selectividad para el reformado de metanol por vapor de agua. Desde entonces se han estudiado varios catalizadores basados en paladio en la búsqueda de posibles alternativas para utilizar en la producción de hidrógeno^[177-181].

Recientemente Rameshan y colab.^[68] realizaron un estudio XPS del reformado de metanol en el IMC PdGa. Ellos reportaron que el PdGa es un catalizador pobre y no selectivo en el proceso de MSR; sin embargo, es altamente selectivo con respecto al CO_2 y activo en presencia de O_2 . Por lo tanto este catalizador no-soportado puede ser utilizado en procesos oxidativos de reformado por vapor (OMSR, $CH_3OH + 1/2 O_2 \rightarrow 2H_2 + CO_2$) para la obtención de hidrógeno. La ventaja de utilizar catalizadores no-soportados, en lugar de los soportados utilizados comunmente, radica en que la composición de la superficie del catalizador está bien definida; presenta más estabilidad estructural y menos desactivación.

El concepto de utilizar compuestos intermetálicos con enlace covalente en lugar de aleaciones es un camino adecuado para la obtención de catalizadores estables a largo plazo con estructura electrónica preseleccionada y propiedades estructurales locales^[17,69-72].

El estudio de la adsorción de CO sobre sistemas Pd-Ga es más bien escaso^[17,175,176,182]. Con el objetivo de contribuir al entendimiento de la interacción entre el CO (que también es un subproducto del OMSR) y el compuesto intermetálico PdGa como catalizador, se realizaron cálculos DFT para la determinación de las energías de enlace del CO y los cambios en la superficie del compuesto intermetálico luego de la adsorción.

5.2. Modelado de la superficie y método computacional

El compuesto intermetálico PdGa presenta una estructura $P2_13$ con un parámetro de red $a_0 = 4,909 \text{ \AA}$ (ver Figura 5.1)^[98-100]. Una estructura refinada PdGa fue recientemente reportada^[183]. Este compuesto intermetálico posee una estructura

5. ESTUDIO AB-INITIO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE PDGA (110)

cubica simple distorsionada, donde siete átomos de Ga rodean cada átomo de Pd. Se seleccionó el plano cristalográfico (110) por ser el plano de clivaje y por ser un plano con índice bajo que puede ser expuesto como superficie catalítica. Estudios experimentales por parte de Verbeek y colab., concluyen en que este plano no presenta reconstrucción^[183]. Se utilizó DFT para calcular las energías de adsorción, trazar interacciones orbitales relevantes y discutir las consecuencias de la incorporación de CO a la superficie del catalizador. En las próximas secciones se detalla el método computacional y los modelos de adsorción utilizados.

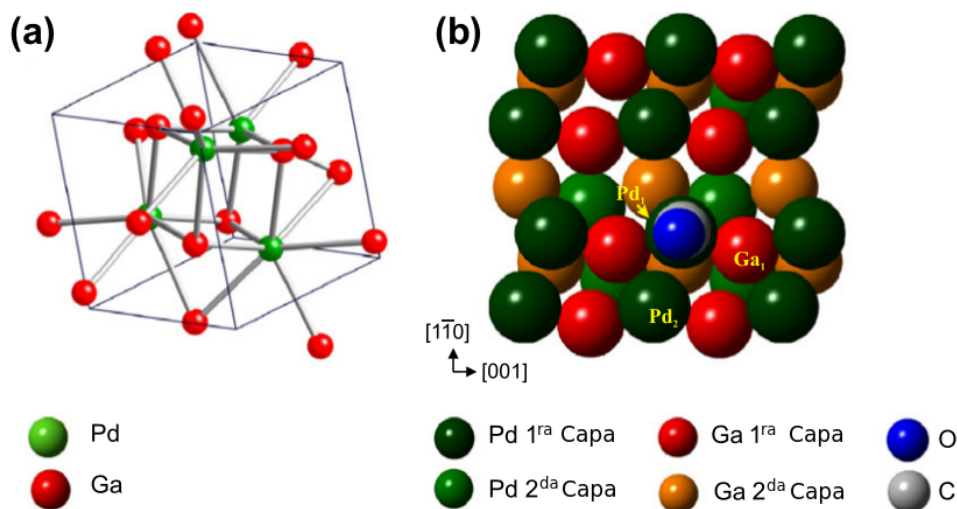


Figura 5.1: Estructura cristalina del PdGa (a). Vista esquemática “top” de la superficie PdGa(110) luego de la adsorción de CO. Solo se muestran las primeras dos capas con el fin de que el esquema sea más claro (b)

5.2.1. Método computacional

Se realizaron cálculos de primeros principios basados en DFT con spin polarizado. El paquete de simulación VASP fue utilizado para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham con condiciones de borde periódicas y una base completa de ondas planas^[155,157,184]. Las interacciones electrón-ion, son descritas mediante pseudopotenciales ultrasuaves^[119], fueron también calculadas las energías de co-

5. ESTUDIO AB-INITIO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE PDGA (110)

relación utilizando la aproximación revisada del gradiente generalizado “spin-polarizado” de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-RPBE), la cual ha demostrado proporcionar buenos valores para energías de adsorción en varios tipos de moléculas^[185]. Se utilizó una energía cinética de corte de 290 eV para todos los cálculos lo cual converge en una energía total de aproximadamente 1 meV/átomo y 0.001 Å para el “bulk” de la celda primitiva. El esquema Monkhorst-Pack^[118] se utilizó en el muestreo de los K-points. La constante de red utilizada fue de 4.899 Å y fue obtenida a través de la convergencia de una malla de $7 \times 7 \times 7$ en la primera zona de Brillouin. La geometría de optimización se consideró finalizada cuando la fuerza Hellman-Feynman para cada átomo era menor que 0.02 eV/Å y la diferencia de energía era inferior a 10^{-4} eV. La constante de red hallada se encuentra en acuerdo con datos experimentales obtenidos a partir de XRD. Se utilizó el análisis de Bader para calcular las cargas electrónicas en los átomos antes y después de la adsorción de CO^[159]. La energía de adsorción fue calculada teniendo en cuenta la siguiente ecuación

$$\Delta E_{ads} = \Delta E_{Total}(CO/PdGa) - \Delta E_{Total}(PdGa) - \Delta E_{Total}(CO) \quad (5.1)$$

donde el primer término de la derecha representa la energía total de la supercelda la cual incluye 32 átomos de Pd, 32 átomos de Ga y una molécula de CO; el segundo término es la energía total de la supercelda del compuesto intermetálico mientras que el tercer término corresponde a la energía total de la molécula de CO. Este último se calcula ubicando el CO en una caja cúbica de 10 Å de lado y llevando a cabo un cálculo sobre los puntos Γ . Se obtuvo una distancia de enlace C-O de 1.143 Å, la cual se encuentra muy próxima a valores experimentales reportados para esta magnitud^[186].

Con el fin de entender las interacciones y enlaces CO-PdGa se utilizó el concepto de Densidad de Estados (DOS) y el concepto de población de solapamiento de orbitales cristalinos (COOP)^[121]. Observando la curva de COOP, se analizaron la contribución de estados específicos al enlace entre átomos u orbitales. Los cálculos de la COOP fueron realizados mediante el código SIESTA^[161,187].

5. ESTUDIO AB-INITIO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE PDGA (110)

5.2.2. Superficies y modelo de adsorción

Se representó el plano (110) con una supercelda. Con el fin de alcanzar un mejor compromiso entre el tiempo computacional y la precisión de nuestro modelo, se decidió utilizar un “slab” de siete capas separadas en la dirección [110] mediante regiones de vacío. Cabe destacar que cada capa se halla a su vez formada por tres sub-capas, presentando átomos por encima, en y por debajo del plano. También se realizaron pruebas utilizando “slab” de 9 y 11 capas (con sus correspondientes sub-capas) y no se encontraron mejoras en la energía. El espesor utilizado para las regiones de vacío fue de 10 Å, y demostró ser suficiente a los fines de evitar la interacción de la molécula de CO con otras superficies. El espesor del “slab” de PdGa(110) es tal que representa correctamente la estructura electrónica del “bulk”, aún en los planos internos. El espaciado entre las capas utilizado fue de 1.745 Å. Este valor no se corresponde con el de una estructura simple cúbica, debido a que, como se mencionó anteriormente, en esta estructura cada plano tiene átomos por encima, en y por debajo de la línea del plano. El plano (110) posee dos terminaciones en la superficie; en nuestro trabajo analizamos solo la que expone a los átomos de Pd, debido a que es la que posee mejores propiedades catalíticas y a que la superficie con terminación Ga no adsorbe el CO. Los cálculos realizados en el capítulo 4 fundamentan esta afirmación a través de la no detección de sitios activos de Ga para la quimisorción^[188].

Para nuestro estudio de la adsorción de CO sobre la superficie PdGa(110) a bajo cubrimiento, la distancia entre el CO y la superficie fue optimizada considerando la relajación de las primeras cuatro capas del “slab” hasta obtener un valor de convergencia de 1 meV en la energía total, manteniendo las tres capas restantes fijas. Debido al número de coordinación del Pd en la estructura “bulk”, casi cualquier plano expuesto presenta sitios aislados de Pd, estando el Pd vecino más cercano a una distancia en la superficie de 4 Å o más. Este hecho no permite hacer ninguna conclusión acerca del efecto del cubrimiento de CO debido a que la interacción CO-CO a esa distancia es muy débil. La Figura 5.1(b) y la Figura 5.2 muestran la vista top y lateral de la superficie respectivamente, luego de la adsorción de CO.

5. ESTUDIO AB-INITIO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE PDGA (110)

5.3. Resultados y discusión

Hemos mencionado en el capítulo 4 una muy buena concordancia entre los datos experimentales y los valores calculados para el módulo de “bulk”, la constante de red de equilibrio y la estructura electrónica (DOS) para PdGa “bulk” [17,98–100,156,188]. Nuestros cálculos para la DOS se hallan de acuerdo con los reportados por Kovnir y colab. [17,19]. También se comparó el esquema de enlaces covalentes para el PdGa en la superficie (110) con recientes resultados obtenidos a través de NMR por Klanjek y colab. [71].

La molécula de CO se adsorbe sobre un sitio “top” (ver Figura 5.2) a una distancia Pd-CO de 1.996 Å con una energía de estabilización de -1.42 eV. Considerando la adsorción de CO sobre un sitio “top” en el Pd fcc puro, Chen y colab. reportaron -1.17 eV para el plano (111), mientras que Pick encontró un valor corregido de -1.19 eV en la superficie (110) [189,190]. Este último autor también reportó una distancia Pd-CO de 1.19 Å. En el caso de un “nano cluster” de Pd con una estructura híbrida compacta de simetría penta-coordinada, Paz-Borbon y colab. obtuvieron una energía de adsorción de -1.42 eV para el CO ligado en posición “top” [191].

Luego de la adsorción, la distancia C-O no cambia significativamente comparada con el valor obtenido para la molécula en el vacío (ver Tabla 5.1). La distancia C-O calculada para el caso de la molécula en el vacío es de 1.143 Å, la cual se halla próxima al valor de 1.131 Å determinado experimentalmente a través de XRD [186]. Una distancia C-O similar (1.168 Å) ha sido reportada también por Pick [190] para CO/Pd(110). Cabe mencionar que este autor reportó una geometría perpendicular en un sitio “top”. En nuestro caso se encontró una configuración con un ángulo de inclinación de 9.13° (ver Figura 5.2 (b)). A partir del análisis de datos IR, Kovnir y colab. [17] asignaron una posición “top” para el CO sobre el compuesto PdGa.

5. ESTUDIO AB-INITIO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE PDGA (110)

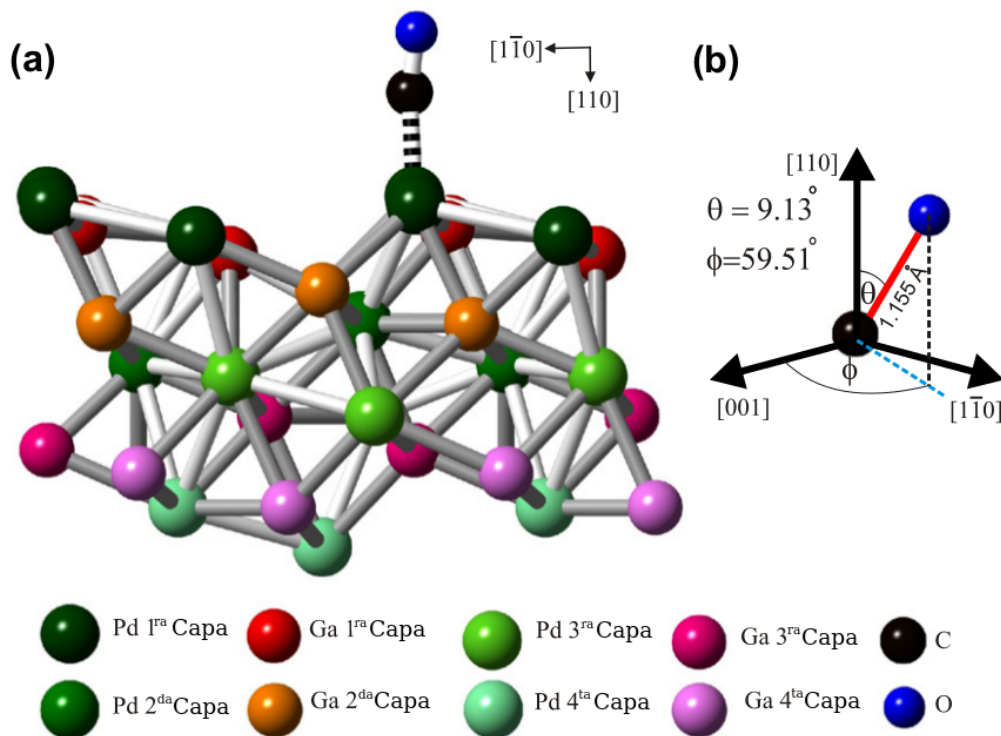


Figura 5.2: Vista esquemática lateral de la superficie PdGa(110) luego de la adsorción de CO (a). Vista de la geometría de la molécula de CO adsorbida (b).

Como se ha mencionado anteriormente, en el IMC PdGa cada átomo de Pd está rodeado por 7 átomos de Ga^[98–100]. Cuando el plano (110) es generado a partir del “bulk”, un átomo de Pd aislado es expuesto. Por lo tanto, puede efectuarse una comparación con la molécula PdCO y con “clusters” Pd_nCO ($n=1-9$). En el estudio experimental de la fase gaseosa de esta molécula se encontró una geometría lineal con un estado fundamental $^1\Sigma^+$ y distancias Pd-C y C-O de 1.845 Å y 1.137 Å respectivamente^[192]. Las fuerzas de enlace Pd-C y C-O muestran un apreciable grado de concordancia con valores encontrados en años recientes^[193]. En el caso de clusters de Pd_nCO , un estudio a través de DFT realizado por Bertin y colab., predicen una geometría lineal si $n=1$, con el enlace CO (1.18 Å) prácticamente inalterado luego de la interacción con un átomo aislado de Pd^[194]. Shultz y colab., presentaron un resultado similar a partir de cálculos ab-initio para el Pd_nCO ($n=1-2$)^[195]. Zanti y Peeters realizaron un estudio DFT sobre

5. ESTUDIO AB-INITIO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE PDGA (110)

pequeños clusters Pd_n ($n=1-9$)^[196]. Los resultados encontrados por estos últimos autores para $n=2$ ($d_{Pd-C} = 1,867$ y $d_{C-O} = 1,138$) se encuentran próximos a nuestros cálculos. Kalita y Deca, reportaron una distancia Pd_1CO de 1.868 y 1.161 Å respectivamente^[197].

Estructura	Ocupación electrónica			Tipo de enlace	OP	ΔOP %	Distancias (Å)
	s	p	d				
PdGa							
Pd	0.80	0.22	9.88	Pd1-Pd2	0.142		3.016
Ga	1.71	0.44	0.00	Pd1-Ga1	0.137		2.710
CO (vacuum)							
C	0.44	0.38	0.00	C-O	0.854		1.143
O	1.61	3.56	0.00				
CO/PdGa							
Pd	0.57	0.73	9.64	Pd1-Pd2	0.065	-54.2	3.094
Ga	1.72	0.27	0.00	Pd1-Ga1	0.133	-2.9	2.593
C	1.12	4.26	0.00	Pd1-C	0.921		1.967
O	1.62	5.84	0.00	C-O	0.459	-46.2	1.155

Tabla 5.1: Ocupación electrónica orbital, población de solapamiento (OP), porcentaje de cambio de OP(ΔOP %) y distancias para el PdGa y CO/PdGa

Considerando la estructura electrónica, como era de esperarse, no se encontró cambio significativo en el nivel de Fermi luego de la adsorción de CO (ver Figura 5.3). La DOS total se halla dominada principalmente por los átomos de Pd y de Ga tanto de la superficie como internos; por lo tanto, los cambios debido a la adsorción del CO resultan sutiles y pueden ser apreciados en la DOS proyectada del Pd. El gráfico en la Figura 5.3b muestra un decrecimiento en el en la banda d del Pd y un pequeño corrimiento de alrededor de 0.60 eV hacia energías menores. Un comportamiento similar fue calculado para la DOS de los átomos de Pd fcc ligados al CO en la superficie (110) pura^[190]. En un estudio teórico acerca de la adsorción de CO sobre la superficie Pd(210), Lischka y colab.^[197] describen el enlace del CO con la superficie del metal en términos del modelo Blyholder^[198] y del análisis de los orbitales combinados^[199,200] por la ad-

5. ESTUDIO AB-INITIO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE PDGA (110)

sorción de CO, resultando en un corrimiento de la banda d del Pd de 0.56 eV hacia energías menores. Resultados obtenidos por Kovnir y colab.^[17] a través de XPS indican que la estructura electrónica de la superficie intermetálica PdGa permanece inalterada bajo las condiciones de la reacción. Estas conclusiones se encuentran de acuerdo con nuestros resultados acerca del efecto del CO en la estructura electrónica de la superficie PdGa(110).

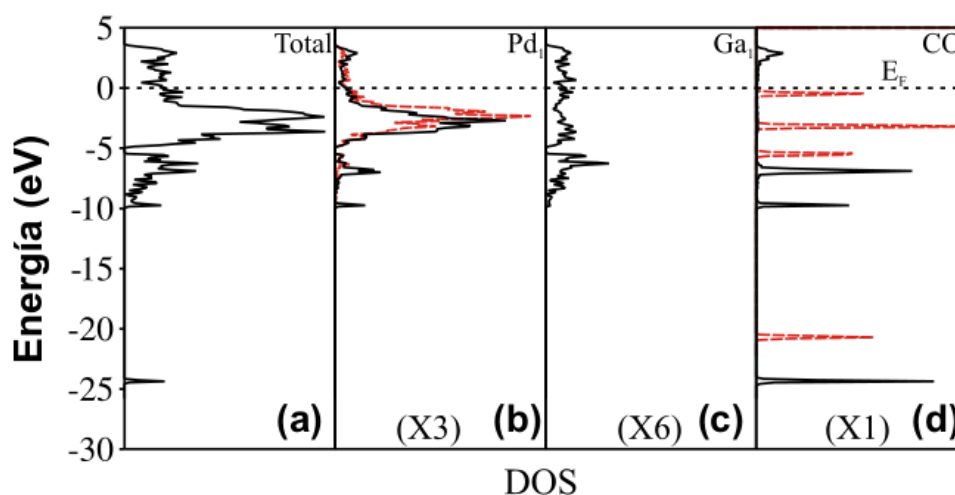


Figura 5.3: Curvas de DOS total para CO/PdGa(110)(a); DOS proyectada para: un átomo de Pd (b), un átomo de Ga (c) y la molécula de CO (d). Antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de CO.

Prácticamente no se han detectado cambios en la DOS para el Ga luego de la adsorción de CO (ver Figura 5.3c). La Figura 5.3a muestra la DOS total del sistema con las contribuciones debidas al CO. Las bandas entre ~ -5 y ~ -10 eV, corresponden a las contribuciones debidas a la interacción de los orbitales del CO interactuando con los orbitales del Pd, las cuales se estabilizan luego de la adsorción. Esto se ve claramente en la Figura 5.3 d.

El pico observado en -2.42 eV en la DOS total corresponde principalmente a los orbitales del CO, los cuales prácticamente no interactúan con la superficie

5. ESTUDIO AB-INITIO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE PDGA (110)

(ver Figura 5.3b). Este resultado es similar al encontrado por Lischka y colab.^[197]. Cabe destacar que la DOS proyectada para el CO muestra bandas muy angostas lo cual es un indicio de una interacción con un sitio aislado de Pd (ver Fig. 5.3 (d)).

Un análisis de los enlaces entre el CO y la superficie revela que, la principal contribución al enlace Pd-CO proviene de los orbitales s-p (42.7%), s-s (23.6%) y p-p (31.0%). Menos de un 2% de los enlaces provienen de interacciones p-d (ver Tabla 5.2). El enlace Pd-CO se consigue a expensas de un debilitamiento del enlace entre primeros vecinos $Pd_1 - Pd_2$ (ver Tabla 5.1 y Figura 5.4a). Por lo tanto, la población de solapamiento (OP) del enlace $Pd_1 - Pd_2$ que involucra átomos de Pd directamente ligados al CO se reduce en un 54.2% de su valor original en la superficie pura PdGa. Las curvas de COOP en la Figura 5.4a también muestran menor enlace luego de la adsorción de CO. El OP $Pd_1 - Ga_1$ presenta un pequeño cambio (29% ver, Tabla 5.1 y Figura 5.4b). La contribución sp $Pd_1 - Ga_1$ se incrementa luego de la adsorción de CO (ver Tabla 5.2). Esto es un indicador de que los vecinos más cercanos al Pd_1 en la superficie (Pd_2 y Ga_2) se hallan también involucrados en el enlace con el CO, siendo estas interacciones la razón del pequeño ángulo de inclinación que presenta el CO.

	Pd1-Pd2		Pd1-Ga1		Pd1-C	CO	
	PdGa	CO/PdGa	PdGa	CO/PdGa	CO/PdGa	Vacuum	CO/PdGa
s-s	40.6	16.4	13.3	14.1	23.6	24.2	26.0
s-p	35.7	34.7	67.4	50.1	42.6	56.5	62.9
s-d	5.4	15.7	0	0.0	1.0	0	0
p-p	5.5	13.4	11.8	14.1	31.0	19.3	11.1
p-d	12.2	19.8	7.5	21.7	1.8	0	
d-d	0.0	0.0	0	0	0		0

Tabla 5.2: Porcentajes de contribución a la población de solapamiento (% COOP) $Pd_1 - Pd_2$, $Pd_1 - Ga_1$, $Pd_1 - C$ y $C - O$ para el sistema CO/PdGa(110)

En lo que respecta a la distancia C-O, esta se reduce en un 4.5% luego de la adsorción. El enlace C-O se debilita debido a la donación de orbitales 5σ y a la retrodonación de los $2\pi^*$ a la superficie. Esto se muestra en la Tabla 5.1, donde los orbitales 2p del C se hallan más poblados luego de la adsorción de CO; siendo los

5. ESTUDIO AB-INITIO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE PDGA (110)

más afectados, los orbitales p_x y p_y . El OP C-O decrece un 46.2% mientras que la longitud del enlace cambia menos que un 1.05%. La población del orbital d del Pd cambia $0.21 e^-$, lo cual es consistente con el rol principal de las interacciones s-s y s-p (ver Tabla 5.1). La razón del debilitamiento C-O son mencionadas por Shultz y colab.^[195], Bertin y colab.^[194], Filatov y colab.^[193] así como también por Zanti y Peeters^[196]. De acuerdo con estos autores, la intensidad de la retro-donación, resulta en la relocalización de $0.30 e^-$ por parte de los orbitales 4d del paladio^[196] lo que se halla en buen acuerdo con nuestros resultados.

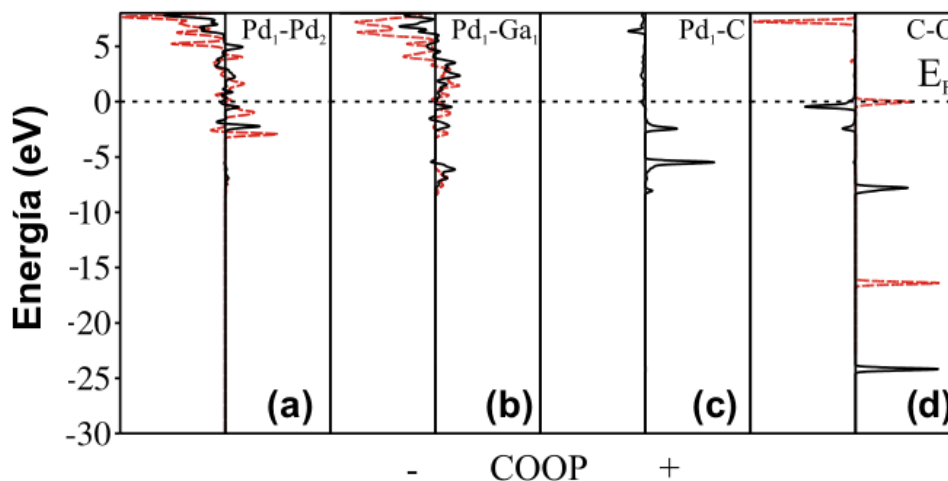


Figura 5.4: Curvas de COOP para Pd-Pd, Pd-Ga, Pd-C y C-O, antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de CO (a-d).

Finalmente, también se calcularon las frecuencias de vibración para el CO ligado a la superficie. La frecuencia experimental C-O (en fase gas) es de 2170 cm^{-1} ^[160] mientras que el valor que hemos calculado se halla cercano a los 2136.56 cm^{-1} y presenta una gran concordancia con el valor reportado por Lischka y colab.^[197]. Luego de la adsorción, esta frecuencia de vibración es 2013.85 cm^{-1} mientras que para Pd-C es 249.04 cm^{-1} . El corrimiento al rojo calculado para la frecuencia de vibración del CO es similar al reportado para la molécula PdCO y los clusters Pd_nCO ^[193-196,201,202]. En el caso de la frecuencia Pd-C, nuestro resultado

5. ESTUDIO AB-INITIO DE LA ADSORCIÓN DE CO SOBRE PDGA (110)

se halla dentro del rango de $234.30\text{-}256.60\text{ cm}^{-1}$ reportado en la literatura^[201].

Cabe mencionar algunos resultados de la literatura obtenidos a partir de estudios FT-IR. Tal es el caso de la adsorción de CO sobre muestras de PdGa y $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[17]. La completa aislación de los átomos de Pd en la superficie PdGa muestran un considerable corrimiento al rojo de la frecuencia vibracional del CO hasta los 2047 cm^{-1} . Esta banda fue asignada a la adsorción de CO sobre Pd en una posición “top”, siendo el corrimiento al rojo un resultado de que el Pd es cargado negativamente^[17].

5.4. Conclusiones

Se estudió la adsorción de CO en el IMC PdGa mediante cálculos basados en DFT. La energía de adsorción es de -1.42 eV con respecto a la fase gas de la molécula de CO. Este resultado es similar a los computados para en CO sobre sitios “top” en superficies Pd fcc y “nano-clusters” de Pd. La distancia CO no cambia significativamente con respecto a la molécula aislada; sin embargo, la población de solapamiento decrece en un 46.2% cuando se desarrolla el enlace Pd-C.

El CO se adsorbe en posición “top” sobre un átomo de Pd con una pequeña inclinación de 9.13° y presenta una analogía con la molécula PdCO y con los clusters Pd_nCO ($n=1\text{-}9$).

El enlace Pd-CO se forma a expensas del enlace Pd-Pd y no se detectó interacción con el Ga. La principal contribución al enlace Pd-CO corresponde a los orbitales s-s y s-p con una menor participación de los orbitales 4d del Pd. Una retrodonación de alrededor de 0.23 e^- también fue calculada. Los vecinos más cercanos al Pd_1 (Ga_1 y Pd_2) se encuentran también involucrados en el enlace del CO, siendo ésta la razón del pequeño ángulo de inclinación del mismo.

La DOS proyectada para los Pd muestra un pequeño corrimiento hacia energías más bajas luego de la adsorción del CO (0.60 eV). Las frecuencias IR calculadas para el C-O adsorbido, presentan un corrimiento al rojo (comparado con la fase gas del CO) el cual coincide con datos experimentales reportados para dicha magnitud^[17].

Capítulo 6

Estudio DFT de la adsorción de hidrógeno sobre PdGa(100),(111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

6.1. Introducción

En los últimos años los compuestos intermetálicos (IMC) formados a partir de metales de transición (MT) y metales simples, han despertado gran interés como catalizadores eficientes y altamente selectivos. El buen desempeño de estos catalizadores se debe en gran parte a la aislación y distribución regular de sus sitios activos^[165].

El IMC PdGa es un sistema interesante que ha sido estudiado de manera experimental y teórica en los últimos años^[10,12,16–18,69,71,151,154,165,188,203–210]. Este compuesto ha sido analizado principalmente como catalizador en el proceso de hidrogenación selectiva de acetileno^[17,71,188]. Este proceso es utilizado para remover las trazas de acetileno en el etileno utilizado para la polimerización. Como se ha señalado con anterioridad, el acetileno deber ser removido debido a que envenena el catalizador utilizado para la polimerización del etileno en polietileno; por lo tanto el contenido del mismo en el etileno debe reducirse a un rango de pocas ppm^[12,16,18,151,165]. Para disminuir el costo de producción del polietileno, se requiere de catalizadores estables y selectivos, los cuales deben disminuir la cantidad de

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

acetileno presente sin hidrogenar una gran fracción del etileno^[151]. Los catalizadores típicos utilizados en esta reacción están basados en Pd disperso en óxidos metálicos y presentan el inconveniente de que se desactivan frecuentemente^[12] bajo las condiciones de reacción formando depósitos carbonáceos, resultantes de la policondensación de compuestos no saturados^[17]. Esta clase de catalizadores usualmente presentan gran actividad aunque limitada selectividad en dicho proceso. La baja selectividad puede ser atribuida a la presencia de ensambles de sitios activos en la superficie del catalizador^[12,18,151,165]; por lo tanto prevenir formación de ensambles de átomos de Pd vecinos en la superficie (aislación de sitios), puede incrementar la selectividad del catalizador y su estabilidad a largo plazo. Armbrüster y colab.^[69] reportaron que el PdGa es un catalizador altamente activo, selectivo y estable para el proceso de semihidrogenación de acetileno en exceso de etileno. Estos autores reportaron que no se detectó absorción de H en el PdGa, por lo que este comportamiento previene la formación de hidruros que pueden conducir a una reducción en la actividad catalítica^[71]. Estos autores^[205] también describieron un fuerte enlace covalente entre los átomos de Pd y Ga proveyendo estabilidad a largo plazo para el catalizador bajo las condiciones de reacción. Como vimos en el capítulo 4, para la superficie PdGa(110), el hidrógeno se posiciona solo en sitios “top” sobre el Pd y no existe interacción con el Ga; confirmando que éste actúa como separador de los átomos de Pd.

Koc y colab.^[206] investigaron las propiedades estructurales, elásticas, electrónicas ópticas y vibracionales del compuesto PdGa cúbico utilizando pseudopotenciales con conservación de norma dentro de la aproximación LDA en el marco de la DFT. Estos autores reportan que este compuesto cúbico se halla en configuración del estado fundamental y que su estructura de bandas es de naturaleza metálica. Las constantes elásticas obtenidas muestran que este compuesto es además mecánicamente estable. Las curvas de dispersión de fonones calculadas no presentan modos suaves en ningún vector, lo cual confirma la estabilidad del PdGa^[206].

Mientras que las superficies del MT con empaquetamiento compacto presentan solo unos pocos sitios de reacción, las superficies de los intermetálicos de MT proveen una rica variedad de sitios de adsorción, conduciendo a varios canales posibles para la reacción catalítica. La principal motivación detrás del concepto

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

de IMC es la de obtener catalizadores estables a largo plazo con propiedades electrónicas y estructurales preseleccionadas^[207].

Prinz y colab.^[208] determinaron y exploraron las superficies estables del PdGa, analizando su actividad catalítica y su selectividad^[209]. Estos autores combinan difracción de electrones de baja energía (LEED por sus siglas en inglés), microscopía de efecto túnel de alta resolución (STM por sus siglas en inglés), y cálculos termodinámicos ab-initio para identificar unívocamente las terminaciones de las superficies PdGa(111) y PdGa($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). Estas superficies exhiben diferencias notables en lo que respecta a la actividad catalítica, las cuales se ejemplifican a través de cálculos para la disociación de hidrógeno. Estos autores determinaron que las variaciones en las dos terminaciones superficiales conducen a diferencias significativas en la disociación catalítica de moléculas simples como el hidrógeno. Además, gracias a las diferencias estructurales entre estas superficies, se tiene que el IMC PdGa puede utilizarse como un sistema prototipo para estudiar el fenómeno de aislación de sitios en catálisis heterogénea^[208].

Krajci y Hafner^[207] investigaron el carácter polar de las superficies trivalentes {111} en el IMC PdGa, utilizando métodos DFT. Debido a la ausencia de simetría de inversión, la estructura B20 posee dos formas enantiomórficas denotadas como A y B, respetando la notación de las referencias^[98,154,210]. En las dos direcciones no equivalentes [111] y $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, es posible la formación de varias superficies que difieren en estructura y composición química. Los autores identificaron seis posibles terminaciones superficiales con diferentes posiciones de las capas atómicas tanto de la superficie como de la subsuperficie. Las energías calculadas por estos autores para la superficie, se hallan en acuerdo con un experimento de clivaje simulado. Sin embargo, el clivaje no resulta en la formación de superficies de menor energía, debido a que todos los planos de clivaje {111} posibles exponen una superficie de baja en energía en un lado y una superficie de alta energía en el otro. La densidad electrónica de estados superficial calculada en dicho trabajo, se halla en acuerdo con experimentos de espectroscopía de fotoemisión^[207].

El propósito del presente trabajo es el de comparar el estudio teórico previo realizado en el capítulo 4, considerando esta vez otros posibles planos que pueden ser expuestos en la superficie del catalizador real. Se realizaron cálculos DFT para determinar energías de enlace para uno y dos átomos de hidrógeno sobre

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

las superficies (100),(111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ del IMC PdGa. Se analizan los cambios en la estructura electrónica y enlaces luego de la adsorción de H.

6.2. Modelado de las superficies y método computacional

El compuesto intermetálico PdGa presenta una estructura $P2_13$ con un parámetro de red $a_0 = 4.909\text{\AA}$ (ver Figura 6.1 (a))^[98-100]. Recientemente se ha reportado el refinamiento de una estructura (1:1) PdGa^[183]. Este IMC posee una estructura cúbica simple distorsionada, donde siete átomos de Ga rodea a cada Pd. Previamente hemos analizado los efectos de nH sobre el PdGa(110) (ver capítulo 4). Con el fin de continuar este estudio sobre el intermetálico, se seleccionaron los planos cristalográficos (100),(111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ para un mejor entendimiento de sus capacidades de adsorción. Las razones para la elección de estas superficies radica en la posibilidad de poder contrastar con nuestro estudio previo sobre el plano (110) y debido a que la ausencia de simetría de inversión en la estructura $P2_13$ hace que los planos (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ no sean equivalentes. Por otro lado, la superficie (100) es estequiométrica y unívocamente definida. Un estudio detallado de la estructura y de la reactividad química de las superficies polares trivalentes del PdGa fue recientemente publicado^[207]. Existen también interesantes experimentos de desorción^[205,208] estudiados a través de STM y resultado UPS para comparar la superficie $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ^[210].

En el caso de las superficies (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ se seleccionaron las terminaciones en Pd debido a que son las catalíticamente más activas, en acuerdo con Prinz y colab.^[208] Por otro lado, es bien sabido que el Ga expuesto en la superficie no es catalíticamente relevante, lo cual fue reportado por Krajci y Hafner^[207].

Se utilizó la teoría del Funcional de la Densidad para computar energías de adsorción, trazar interacciones orbitales relevantes y discutir las consecuencias electrónicas de la incorporación de H a la superficie. En las próximas secciones se considerará el método computacional y los modelos de adsorción.

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

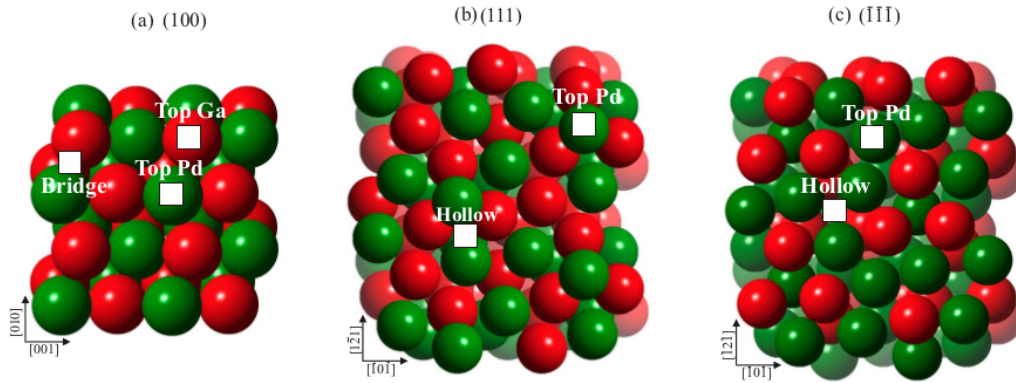


Figura 6.1: Vista esquemática “top” de las superficies PdGa: (100)(a), (111) (b) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (c). Los sitios de adsorción en cada una de las superficies son indicados.

6.2.1. Modelo computacional

Realizamos cálculos de primeros principios basados en DFT. Se utilizó el paquete de simulación VASP para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham con condiciones de borde periódicas y un conjunto de ondas planas^[155–157]. Las interacciones ion-electrón fueron descritas mediante el uso de pseudopotenciales del tipo ultrasuaves^[119], las energías de intercambio y correlación fueron calculadas utilizando la expresión de Perdew-Burke-Ernzerhof para la aproximación del gradiente generalizado en su forma spin-polarizado (GGA-PBE)^[158]. Se utilizó una energía cinética de corte de 290 eV para todos los cálculos; la cual converge a un valor de la energía total de aproximadamente 1 meV/átomo y 0.001 Å para la celda primitiva del “bulk”. El esquema Monkhorst-Pack se utiliza para el mapeo de los puntos K^[118]. Se utilizó una constante de red de equilibrio es 4.899 Å, la cual se obtuvo a partir de la convergencia de una malla de $7 \times 7 \times 7$ en la primera zona de Brillouin. Este valor para la constante de red, se encuentra en acuerdo con datos experimentales obtenidos a partir de un análisis XRD. Se realizó el análisis de Bader para calcular las cargas electrónicas en los átomos antes y después de la adsorción de hidrógeno^[159]. Se definió la energía de enlace (cohesión) $PdGaH_n$

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

con respecto a los átomos aislados como

$$\Delta E_{coh}(PdGa + nH) = E_{Total}(PdGa + nH) - E_{Total}(PdGa) - nE_{Total}(H_{atomo}) \quad (6.1)$$

donde n representa el número de átomos de hidrógeno del sistema. La estabilización de $PdGaH_n$ puede ser evaluada de manera más eficiente comparando las energías de adsorción de $PdGaH_n$, partiendo de la superficie intermetálica y el hidrógeno molecular, es decir

$$\Delta E_{coh}(PdGa+nH) = E_{Total}(PdGa+nH) - E_{Total}(PdGa) - \frac{n}{2}E_{Total}(H_2molecular) \quad (6.2)$$

En ambas expresiones el primer término de la derecha representa la energía total de la supercelda, la cual incluye 32 átomos de Pd y 32 átomos de Ga para el plano (100) y 84 átomos de Pd y 80 de Ga para los planos (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$; más uno o dos átomos de hidrógeno según el caso considerado. El segundo término representa la energía total de la supercelda pura (sin hidrógeno), mientras que el tercer término es la energía de un átomo de H aislado o la mitad de la energía de la molécula de H. Las energías para el H o H_2 aislados, se calculan situando al hidrógeno en una caja cúbica de 10 Å de lado y realizando un cálculo de puntos Γ . Se obtuvo una distancia de enlace para el H_2 de 0.751 Å y una energía de enlace de -4.52 eV, en claro acuerdo con valores experimentales obtenidos para dicha magnitud^[160].

Con el fin de entender las interacciones y enlaces H-PdGa, se utilizó el concepto de Densidad de Estados (DOS) y el de Población de Solapamiento de Orbitales Cristalinos (COOP) descripto por Hoffmann^[121]. Observando la curva de COOP, se analizó en que proporción un estado en particular contribuye en el enlace entre átomos u orbitales^[121]. Dichas curvas fueron calculadas a través del código SIESTA^[161,162].

6.2.2. Superficies y modelo de adsorción

Se representaron los planos (100),(111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ por medio de una supercelda. Con el fin de obtener un mejor compromiso entre el tiempo computacional y la eficiencia del modelo, se decidió utilizar “slabs” de 7 capas separados en la direc-

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

ción perpendicular al plano expuesto mediante regiones de vacío. Cabe destacar que cada capa está formada por dos sub-capas, conteniendo átomos por debajo y por encima del plano (100) (ver Figura 6.1(a)) y cuatro sub-capas para las superficies (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (ver Figs. 6.1(b) y 6.1(c)). También fueron testeados nuestros cálculos con 9 y 11 capas (y sus correspondientes sub-capas) y no se detectaron modificaciones en el valor de energía obtenido.

El espesor de las regiones de vacío utilizadas fue de 10 Å, lo que se considera suficiente a fines de evitar la interacción de los átomos de hidrógeno con otras superficies. El espesor del “slab” de PdGa debe ser tal que aproxime la estructura electrónica del “bulk” aún en las capas internas. Los planos (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ presentan dos posibles terminaciones para la superficie, una en donde los átomos expuestos son Ga y en la otra son átomos de Pd. Se analizó ésta última terminación debido a que posee mejores propiedades catalíticas y además porque el Ga no adsorbe H^[188].

Para el estudio de la adsorción de nH sobre las superficies PdGa con bajo cubrimiento, la distancia nH -superficie se optimizó considerando la relajación de las primeras cuatro capas del “slab” hasta que se alcanzó una convergencia de 1meV en la energía total, manteniendo las tres capas restantes fijas. Debido a la coordinación del Pd en la estructura “bulk”, prácticamente cualquier plano expuesto presenta sitios aislados de Pd, estando el paladio más cercano en la superficie a una distancia de 4Å o más (excepto en el plano (100)). La Figura 6.2 muestra una vista esquemática “top”(derecha) y lateral (izquierda) de la superficie luego de la adsorción de dos átomos de hidrógeno para los planos (100) y (111); en la Figura 6.3 se muestran las vistas esquemáticas correspondientes a la superficie $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

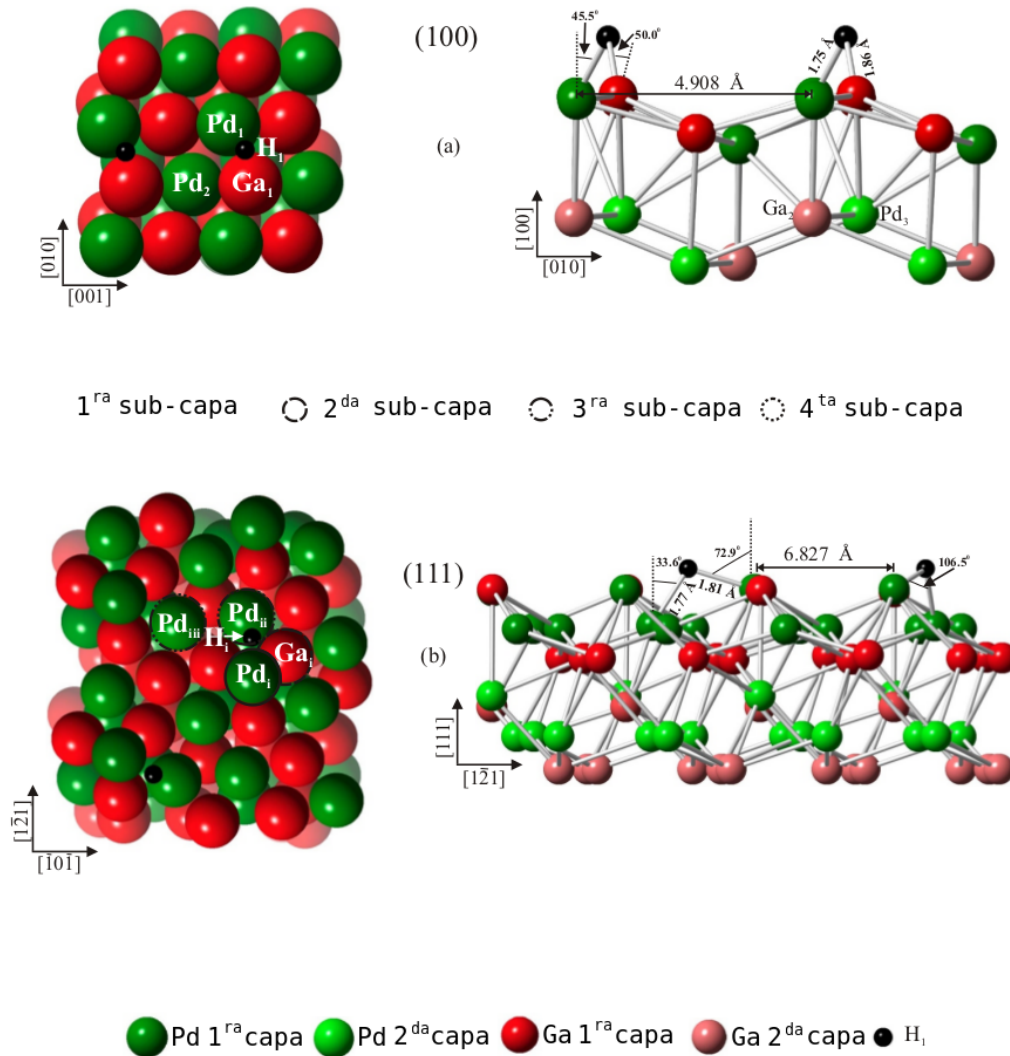


Figura 6.2: Vista esquemática “top” (izquierda) y lateral (derecha) de las superficies PdGa (100) (a) y (111) (b) luego de la adsorción de 2H en la geometría más estable. A fines de que la visualización sea más clara, se muestran solo las primeras dos capas del “slab” en cada caso.

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

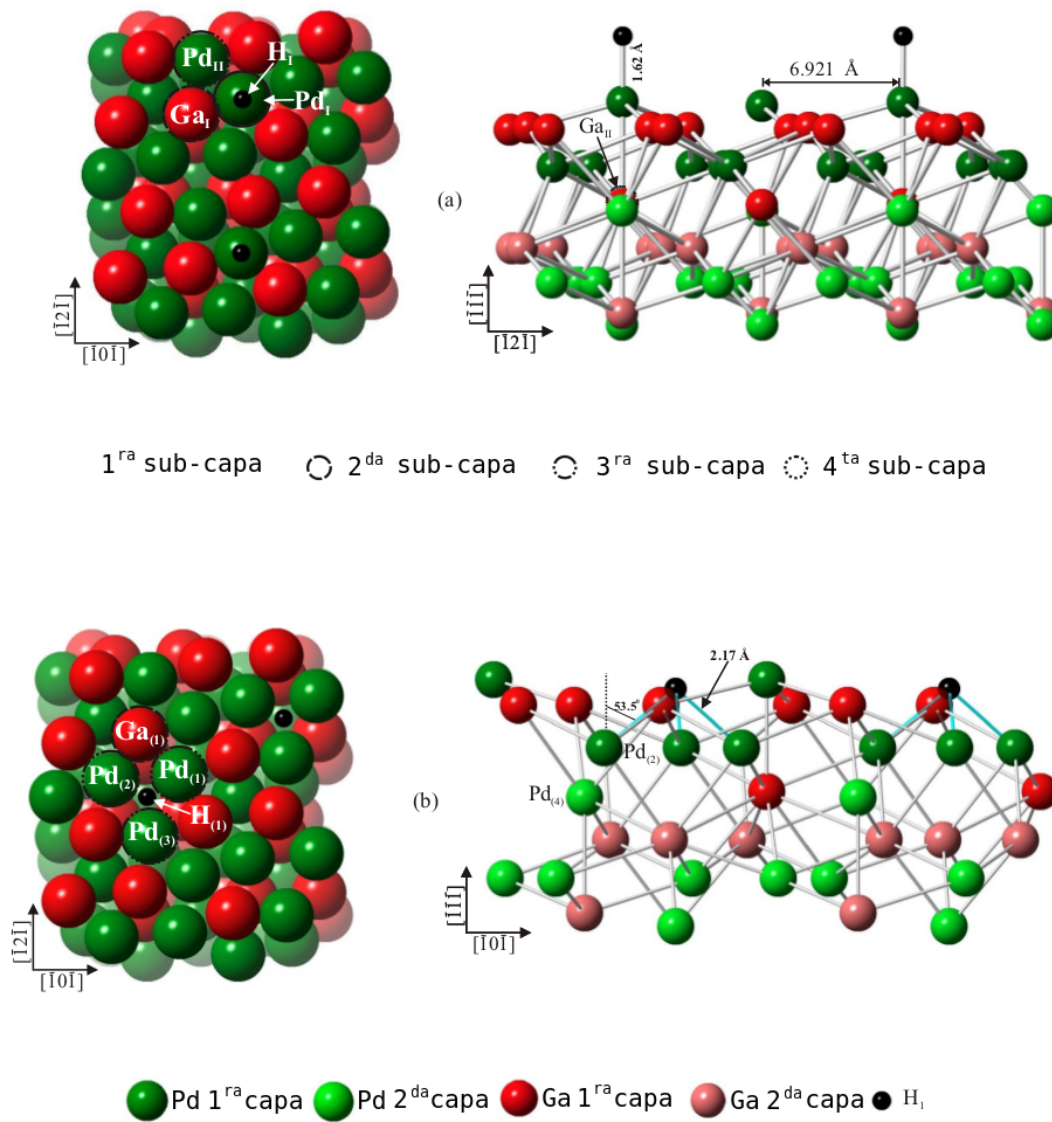


Figura 6.3: Vista esquemática “top” (izquierda) y lateral (derecha) de la superficie PdGa $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ luego de la adsorción de 2H sobre sitios “top” (a) y sobre sitios “hollow” (b). A fines de mejorar la visualización, se muestran solo las primeras dos capas del “slab” en cada caso.

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

6.3. Resultados y discusión

Los resultados para el PdGa “bulk” se han presentado previamente en el capítulo 4^[188]. Cálculos recientes realizados por Krajci y Hafner^[207] sobre la misma estructura coinciden con nuestros resultados teóricos.

En lo que respecta al “slab” de la superficie, el espaciado entre dos sitios “top” de paladio es 4.908Å, 6.827Å y 6.921Å en los planos (100), (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ respectivamente, mientras que las distancias Pd-Ga son de 2.610Å, 2.550Å y 2.501 Å respectivamente.

El PdGa presenta una reducción en el nivel de Fermi (ver Figuras (6.4-6.7)(a-d)). La DOS total para las tres superficies consideradas son a grandes rasgos muy similares, sin embargo pueden apreciarse diferencias en la proyecciones de los átomos de la superficie. La DOS total de las superficies (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ son similares a las reportadas por Prinz y colab. en la información suplementaria de la referencia^[208]. La DOS proyectada para el Pd en los planos (111) y (100) son similares a las estudiadas previamente para el plano (110)^[188] en el capítulo 4, y muestran una banda dominante 4d con un pico de alrededor de -2.9 eV en buen acuerdo con cálculos recientes reportados por Krajci y Hafner^[207]. En el caso del plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, las proyecciones para el Pd son más angostas y coinciden con las reportadas por Krajci^[207]. En todos los casos, la DOS proyectada para los Ga está representada por estados tipo s y p, estando más poblados los estados correspondientes al plano (111) ($s^{1.86} p^{0.5}$).

En lo concerniente al enlace, los valores de OP para Pd-Pd, Pd-Ga y el metal-H se presentan en la Tabla 6.1. El OP Pd-Pd en las superficies (100) y (111) es alrededor de 0.106-0.119 a distancias en el rango de 2.875-3.011 Å. Estos valores son más altos que los encontrados para el Pd-Pd en el “bulk”(0.090)^[188]. En el caso de la superficie $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, el OP Pd-Pd se halla cerca del valor obtenido para el “bulk” con una distancia de enlace más corta (2.948 Å). El OP Pd-Ga en las superficies (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ resultó ser más grande que el valor para el “bulk” (0.132) a distancias más cortas. Sin embargo en la superficie (100), los valores del OP Pd-Ga son menores que los valores del “bulk”, a distancias de 2.607 y 2.643 Å.

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

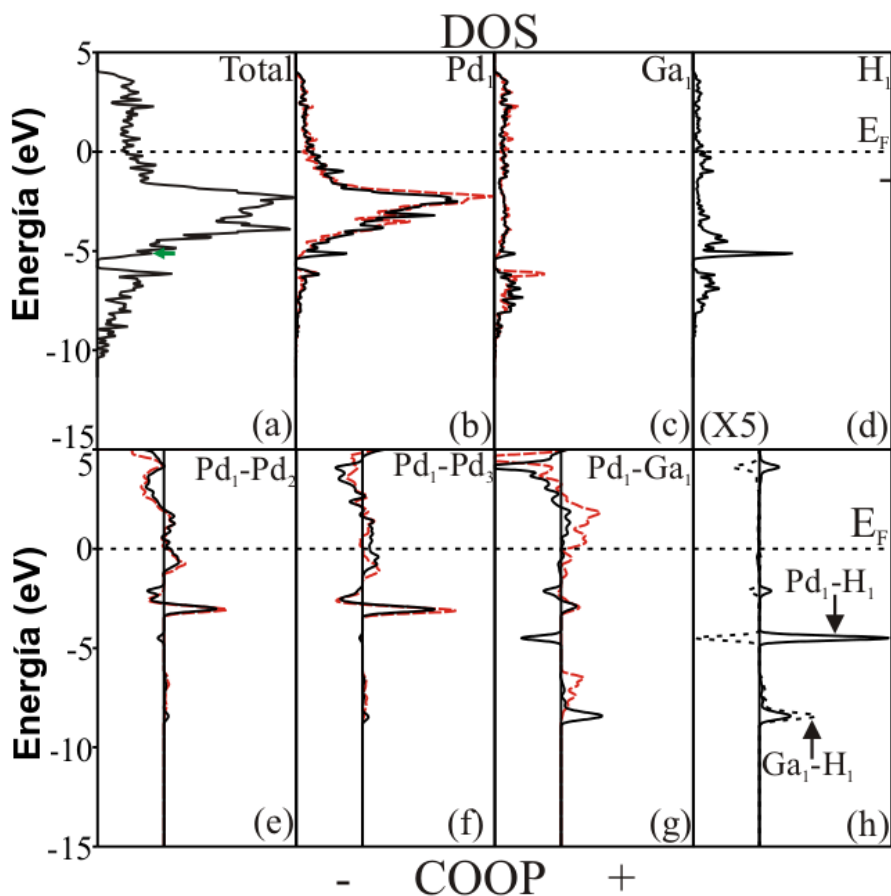


Figura 6.4: Curvas de DOS total para PdGa(100)+2H (a); DOS proyectada para: el átomo Pd_1 (b), el átomo Ga_1 (c) y el átomo H_1 (d). Curvas de COOP para los enlaces Pd-Pd (e)-(f), Pd-Ga (g), Pd-H y Ga-H (h); antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de 2H. La flecha verde en (a) indica la interacción con H. La barra de la derecha en la figura (d) representa el estado 1s del H antes de la adsorción.

Las contribuciones orbital por orbital se muestran en la Tabla 6.2. Las principales interacciones son s-s y s-p, seguidas por las p-d y p-p. Las contribuciones s-s y s-p del plano (111) son las más grandes y más chicas respectivamente, comparadas con las de los otros planos. Esto es consistente con la alta (baja) población

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$

Structure	Electronic occupation			Bond type	OP	Δ OP %	Distances (Å)
	s	p	d				
PdGa(100)							
Pd	0.74	0.32	9.80	$Pd_1 - Pd_2$	0.106		3.011
				$Pd_1 - Pd_3$	0.118		2.875
Ga	1.73	0.42	0.00	$Pd_1 - Ga_1$	0.116		2.643
				$Pd_1 - Ga_2$	0.124		2.607
PdGa(100)+2H ("bridge")							
Pd	0.62	0.54	9.77	$Pd_1 - Pd_2$	0.067	-36.8	3.070
				$Pd_1 - Pd_3$	0.091	-22.9	2.960
Ga	1.69	0.47	0.00	$Pd_1 - Ga_1$	0.025	-78.5	2.614
				$Pd_1 - Ga_2$	0.111	-10.5	2.686
H_1	1.41	0.00	0.00	$Pd_1 - H_1$	0.516		1.749
				$Ga_1 - H_1$	0.111		1.856
PdGa(111)							
Pd	0.91	0.24	9.83	$Pd_i - Pd_{ii}$	0.106		3.007
				$Pd_{ii} - Pd_{iii}$	0.119		2.994
Ga	1.86	0.50	0.00	$Pd_i - Ga_{ii}$	0.195		2.487
				$Pd_{ii} - Ga_i$	0.125		2.591
PdGa(111)+2H ("hollow")							
Pd	0.61	0.38	9.80	$Pd_i - Pd_{ii}$	0.049	-53.8	2.849
				$Pd_{ii} - Pd_{iii}$	0.086	-27.7	3.021
Ga	1.66	0.45	0.00	$Pd_i - Ga_i$	0.153	-21.5	2.610
				$Pd_{ii} - Ga_i$	0.086	-31.2	2.500
H_i	1.37	0.00	0.00	$Pd_i - H_i$	0.358		1.807
				$Pd_{ii} - H_i$	0.362		1.769
PdGa($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)							
Pd	0.65	0.36	9.77	$Pd_I - Pd_{II}$	0.088		2.948
Ga	1.68	0.43	0.00	$Pd_I - Ga_{II}$	0.195		2.451
				$Pd_I - Ga_{II}$	0.214		2.488
PdGa($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) +2H ("top")							
Pd	0.54	0.61	9.70	$Pd_I - Pd_{II}$	0.062	-29.5	3.017
Ga	1.69	0.40	0.00	$Pd_I - Ga_I$	0.155	-20.5	2.530
				$Pd_I - Ga_{II}$	0.184	-14.1	2.467
H_I	1.47	0.00	0.00	$Pd_I - H_I$	0.644		1.616
PdGa($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)							
Pd	0.70	0.38	9.77	$Pd_{(1)} - Pd_{(2)}$	0.106		3.021
				$Pd_{(2)} - Pd_{(4)}$	0.061		3.080
Ga	1.71	0.40	0.00	$Pd_{(1)} - Ga_{(1)}$	0.105		2.670
PdGa($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) +2H ("hollow")							
Pd	0.55	0.40	9.75	$Pd_{(1)} - Pd_{(2)}$	0.038	-64.1	3.022
				$Pd_{(2)} - Pd_{(4)}$	0.077	26.0	3.079
Ga	1.72	0.36	0.00	$Pd_{(1)} - Ga_{(1)}$	0.077	-26.7	2.673
H_I	1.47	0.00	0.00	$Pd_{(1)} - H_{(1)}$	0.190		2.169
				$Pd_{(2)} - H_{(1)}$	0.189		2.169
				$Pd_{(3)} - H_{(1)}$	0.185		2.172

Tabla 6.1: Ocupación orbital electrónica, población de solapamiento (OP), porcentaje de cambio de OP (Δ OP %) y distancias para los planos de bajo índice PdGa antes y después de la adsorción de nH.

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

s (p) del Pd. El esquema de enlaces presenta mayores contribuciones s-p y pd cuando se lo compara con la superficie (110). No se detectaron interacciones d-d. Considerando el Pd-Ga, el esquema de enlaces es similar al reportado en el capítulo 4 para la superficie (110), siendo la contribución s-p superior al 65 % mientras que la contribución p-d es cercana al 18 %.

6.3.1. Adsorción de hidrógeno a bajo cubrimiento sobre las superficies relajadas PdGa

Se encontraron diferentes geometrías de adsorción para el H en las tres superficies consideradas. Mientras que en las superficies (100) y (111) el hidrógeno se adsorbió con un ángulo de inclinación θ , en el plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ la adsorción es perpendicular a la superficie interactuando con solo un átomo de Pd (ver Figuras 6.2 y 6.3(a)). Además el plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ presenta un sitio subsuperficial para la adsorción del H (Figura 6.3(b)). El orden para las energías de adsorción (y de cohesión) en las tres superficies es (111)-“hollow” > (100)-“bridge” > $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -“top” (ver Tabla 6.3). Las longitudes de enlace Pd-H son 1.769 y 1.807 Å para la superficie (111), 1.749 Å para la (100) y 1.616 Å para la $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. La distancia Pd-H es mayor a la calculada a través de cálculos DFT para la especie molecular en fase gas, la cual es de 1.541 Å^[174]. La distancia de enlace Pd-H obtenida para el plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ es similar a la encontrada para la adsorción de H sobre un sitio “top” en la superficie (110), la cual es 1.621 Å; la energía de adsorción para el hidrógeno también resultó similar con una pequeña diferencia de 7.1 %. En todos los casos considerados, la energía de estabilización es mayor que la correspondiente al plano (110) estudiada en el capítulo 4. El valor de estabilización calculado para la superficie (111) (-1.18 eV) es muy próximo al reportado recientemente por Prinz y colab.^[208]. La mejor configuración reportada por estos autores es un sitio “hollow” sobre la superficie formada por un trímero de Pd (-1.13 eV por cada par H). En nuestro estudio se detectó la interacción H-Pd en un sitio subsuperficial debido a que en nuestro caso el corte en la superficie se realizó un subcapa por encima de la considerada por Prinz y colab. También se consideró un segundo H y el sitio determinado para éste está a una distancia de 4.909 Å o más (ver Figuras 6.2 y 6.3) respecto del primero.

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

PdGa(100)		$Pd_1 - Pd_2$		$Pd_1 - Ga_1$		$Pd_1 - H_1$	$Ga_1 - H_1$
		Puro	2H	Puro	2H	2H	2H
	s-s	26.2	20.0	4.3	0.0	51.0	0.0
	s-p	40.2	37.3	69.7	4.5	47.2	100.0
	s-d	6.7	6.8	0.0	1.5	1.8	-
	p-p	10.1	16.3	8.1	26.6	-	-
	p-d	16.8	19.6	17.9	26.4	-	-
	d-d	0.0	0.0	-	-	-	-
PdGa(111)		$Pd_i - Pd_{ii}$		$Pd_{ii} - Ga_i$		$Pd_i - H_i$	$P_{ii} - H_i$
		Puro	2H	Puro	2H	2H	-
	s-s	32.6	0.0	7.5	2.3	56.0	-
	s-p	35.3	47.0	65.5	63.6	41.5	-
	s-d	4.3	8.6	0.4	0.0	2.5	-
	p-p	8.5	17.9	9.0	8.8	-	-
	p-d	18.9	26.3	17.6	25.3	-	-
	d-d	0.0	0.2	-	-	-	-
PdGa($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) "top"		$Pd_I - Pd_{II}$		$Pd_I - Ga_{II}$		$Pd_I - H_I$	
		Puro	2H	Puro	2H	2H	-
	s-s	18.9	6.9	11.6	22.9	52.7	-
	s-p	38.7	30.4	67.9	40.6	45.2	-
	s-d	7.8	10.0	0.0	0.0	2.1	-
	p-p	10.2	23.8	1.8	19.0	-	-
	p-d	24.4	28.9	18.7	17.5	-	-
	d-d	0.0	0.2	-	-	-	-
PdGa($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) "hollow"		$Pd_{(1)} - Pd_{(2)}$		$Pd_{(1)} - Ga_{(1)}$		$Pd_{(1)} - H_{(1)}$	
		Puro	2H	Puro	2H	2H	-
	s-s	26.6	0.0	8.9	8.2	47.3	-
	s-p	37.9	26.4	60.1	54.3	51.2	-
	s-d	6.0	11.7	0.0	0.0	1.5	-
	p-p	12.2	28.5	13.2	13.7	-	-
	p-d	17.3	33.4	17.8	23.8	-	-
	d-d	0.0	0.0	-	-	-	-

Tabla 6.2: Porcentajes de contribución a la población de solapamiento (% COOP) $Pd - Pd$, $Pd - Ga$, $Pd - H$ y $Ga - H$ para los sistemas $nH/PdGa(100),(111)$ y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

Nuestra predicción del sitio geométrico también puede compararse con cálcu-

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

los realizados sobre superficies de Pd fcc. Tománek y colab.^[166] reportan un sitio trivalente como el más estable en la superficie (110) con una distancia computada Pd-H de 1.8Å. Ledentu y colab.^[173] reportan una energía de 0.469 eV y una distancia Pd-H de 1.79-1.82Å con un cubrimiento de 1.5 monocapa.

También se encontró solo un sitio favorable para la adsorción sobre un átomo de Ga. Esta adsorción presenta una geometría “atop”, la cual es menos estable que cualquier sitio para el Pd y sólo esta presente en la superficie (100). Existe también otra posible interacción Ga-H en la misma superficie. La más estable corresponde a la adsorción sobre sitio “bridge” (ver Pd_1-H y Ga_1-H en la Figura 6.2(a)) con una distancia Ga-H de 1.856Å. Este valor es similar al reportado por Himmel y colab.^[211] para Ga_2H_2 (1.8729 Å). Como se reportó previamente para la superficie (110), no se detectó adsorción de H subsuperficial a excepción del plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. La adsorción de dos átomos de hidrógeno en los mismos sitios de Pd resultó 0.40 eV menos estable que la adsorción en dos sitios aislados de Pd, cada uno de ellos interactuando con un solo átomo de hidrógeno.

En lo que respecta a la estructura electrónica, la DOS total está dominada por los átomos de Pd y de Ga. En el enlace con la superficie, la transferencia electrónica se realiza desde los átomos de Pd hacia los átomos de H (los átomos de Ga prácticamente no participan) con un valor de 0.37-0.40 e^- . Las Figuras 6.4-6.7 muestran la DOS total del sistema con la contribución de dos átomos de hidrógeno; la barra sobre la derecha en los gráficos de DOS indica el nivel de energía del orbital 1s del H con respecto a la energía de Fermi antes de la interacción. Luego de la adsorción, este nivel se estabiliza en todas los sitios de las distintas superficies consideradas. También se encontró que luego de la adsorción de H la banda d se modifica en todos los casos. En general, la densidad electrónica decrece, alguno picos desaparecen y un pico en -5.2 y -5.7 eV se manifiesta en las superficies (100) y (111) respectivamente (ver Figuras 6.4(a) y 6.5(a)).

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

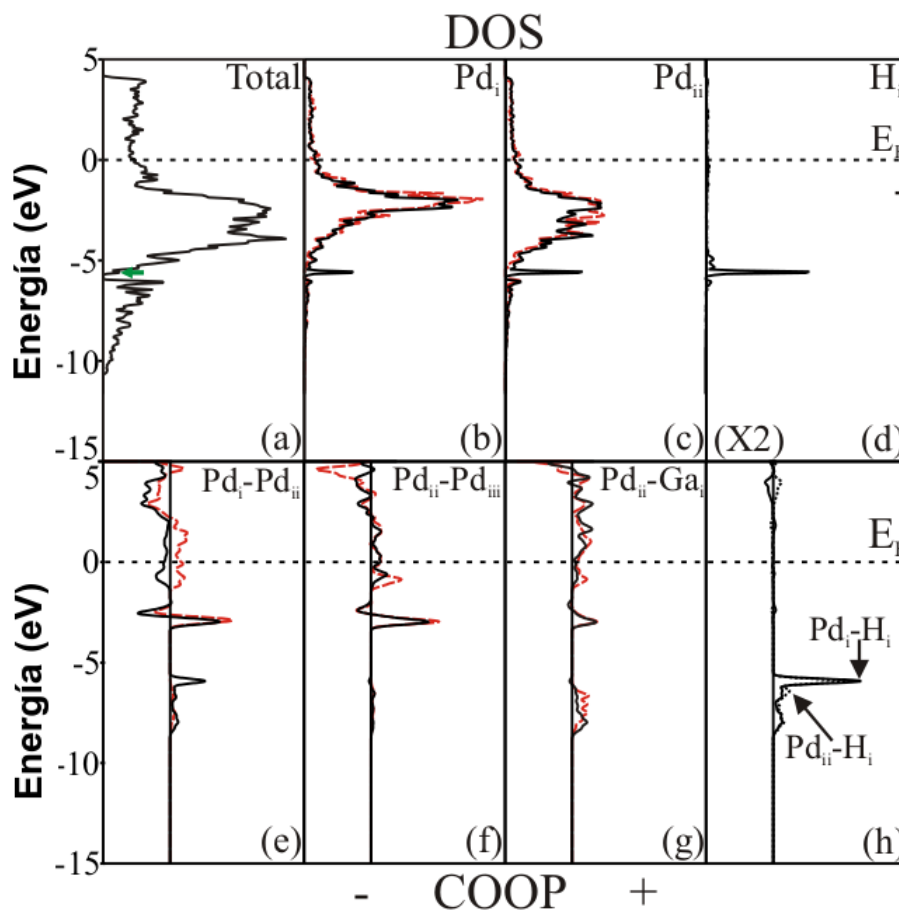


Figura 6.5: Curvas de DOS total para PdGa(111)+2H (a); DOS proyectada para los átomos: Pd_i (b); Pd_{ii} (c) y H_i (d). Curvas de COOP para los enlaces Pd-Pd (e)-(f), Pd-Ga (g) y Pd-H (h); antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de 2H. La flecha verde en (a) indica la interacción con H. La barra de la derecha en la figura (d) representa el estado 1s del H antes de la adsorción.

Prinz y colab.^[208] reportaron una proyección del H con un pico en -5.7eV en la superficie (111). En el caso de la superficie $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, tres picos se desarrollan entre los -5.7eV y la E_F (ver Figura 6.6(a)).

La proyección del H también revela una débil interacción con el Ga en la

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

adsorción sobre el sitio “bridge” en la superficie (100) (ver Figura 6.4(c), (d) y (f)). Esta interacción no se presenta en las superficies (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

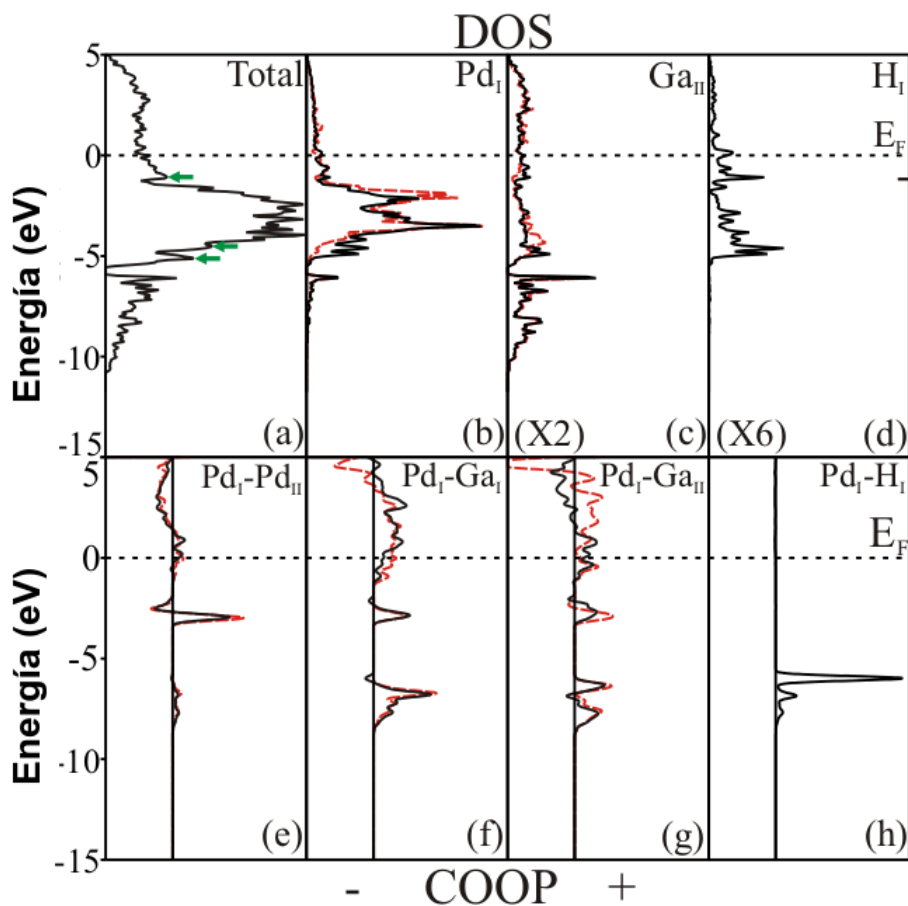


Figura 6.6: Curvas de DOS total para PdGa $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ +2H en una geometría “top”(a); DOS proyectada para los átomos Pd_I (b), Ga_{II} (c) y H_I (d). Curvas de COOP para los enlaces Pd-Pd (e), Pd-Ga (f)-(g) y Pd-H (h); antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de 2H. La flecha verde en (a) indica la interacción con H. La barra de la derecha en la figura (d) representa el estado 1s del H antes de la adsorción.

La DOS proyectada para el Pd_i y el Pd_{ii} revela una interacción con el hidrógeno

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

en la superficie (111). Ambos átomos de Pd presentan un pico en -5.7 eV, en el mismo valor de energía donde se encuentra una proyección bien marcada del H (comparar Figura 6.5(b) y (c) con 6.5(d)). En el caso de la superficie $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, la proyección del H presenta un ancho de banda alrededor de 5.5 eV (ver Figura 6.6(d)) la cual interactúa principalmente con la banda d del Pd. Prinz y colab.^[208] reportan una proyección computada similar para el H sobre la superficie (111) para un sitio Pd_3 “hollow” (formado por un trímero de Pd), ligado al H en -6.2 eV. También se encontró una adsorción favorable de hidrógeno en un sitio “hollow” sobre la superficie $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. La adsorción en este sitio se halla cercana en energía a la de la configuración “top” (-0.67 vs -0.65). En este caso, el H interactúa con tres átomos de Pd (Pd_1, Pd_2, Pd_3) (ver Figura 6.3(b), donde se representa el H subsuperficial). La longitud del enlace Pd-H es la más larga de todas las superficies PdGa consideradas (2.169Å). La DOS proyectada para el H también presenta un pico pronunciado en -5 eV y no se detectó interacción con el Ga.

Un análisis del enlace entre el H y la superficie (ver Tabla 6.2) revela que la principal contribución al enlace Pd-H en todas las superficies consideradas proviene de los orbitales H 1s- Pd 5s y 5p, y en menor medida de los orbitales d (2.5%). En el caso del enlace Ga-H (solo detectado en la superficie (100)), la principal contribución está dada por los orbitales H 1s - Ga 4p. También en la Tabla 6.2, puede apreciarse que las contribuciones s-s y s-p en el enlace Pd-Pd o Pd-Ga decrecen, mientras que las contribuciones p-p y p-d se incrementan. Como se mencionó anteriormente, los orbitales s y p participan en el enlace Pd-H (o Ga-H).

Como puede apreciarse en la Tabla 6.1, el enlace Pd-H (Ga-H) se consigue a expensas de un debilitamiento del enlace entre los primeros vecinos Pd-Pd (Figuras 6.2 y 6.3). Es decir los enlaces $Pd_1 - Pd_2$ (Figura 6.2(a)), $Pd_i - Pd_{ii}$, $Pd_{ii} - Pd_{iii}$ (Figura 6.2(b)) y $Pd_I - Pd_{II}$ (Figura 6.1(a)) debido a la interacción con el H, se reducen entre un 29.5 y un 53.8% respecto de sus valores originales sobre las superficies puras. El OP correspondiente al enlace Pd-Ga también se ve reducido, siendo el más significativo el $Pd_1 - Ga_1$ sobre la superficie (100) (78%). Cabe destacar que el enlace Pd-H desarrollado en el sitio “hollow” (subsuperficie) en el plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, también se consigue a expensas del debilitamiento de los enlaces Pd-Pd; de esta manera se forma tres nuevos enlaces Pd-H. Esta configuración

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

presenta el más alto decrecimiento en los enlaces Pd-Pd (64.1%).

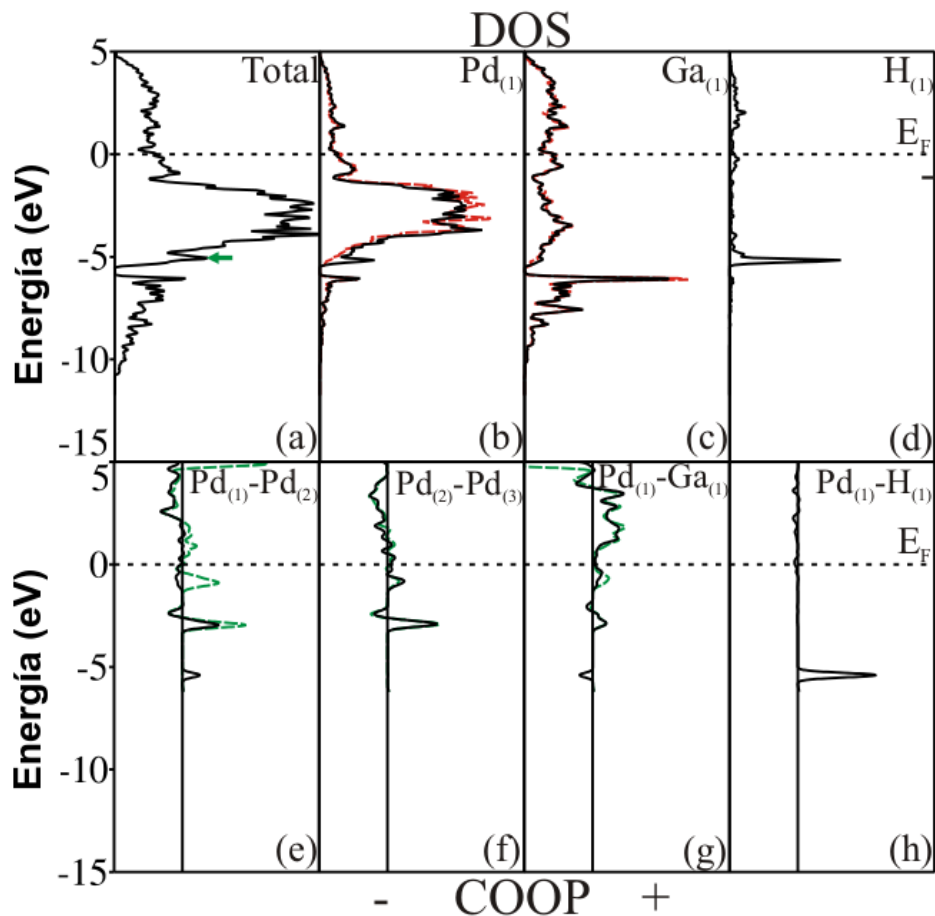


Figura 6.7: Curvas de DOS total para PdGa($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)+2H en una geometría “hollow” (a); DOS proyectada para los átomos: $Pd_{(1)}$ (b), $Ga_{(1)}$ (c) y $H_{(1)}$ (d). Curvas de COOP para los enlaces Pd-Pd (e), Pd-Ga (f)-(g) y Pd-H (h); antes (línea roja discontinua) y después (línea negra continua) de la adsorción de 2H. La flecha verde en (a) indica la interacción con H. La barra de la derecha en la figura (d) representa el estado 1s del H antes de la adsorción.

Las curvas de COOP en la Figuras 6.4-6.7 nos permiten interpretar que estados enlazantes o antienlazantes se ven modificados luego de la adsorción de H. En las

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

curvas COOP para Pd-Pd (Figuras 6.4(e-f), 6.5(a) y 6.6(e-f)) algunos estados enlazantes (en el rango $(E_F, -5)$ eV) desaparecen o decrecen. Esto también puede apreciarse para el Pd_1-Ga_2 en la superficie (100). Las distancias de enlaces Pd-Pd y Pd-Ga se incrementan alrededor del 2%. Las curvas de COOP para el Pd-H en las Figuras 6.5(g)y(h) indican una interacción enlazante en -6.0 eV tanto para el Pd_i como para el Pd_{ii} , lo cual es consistente con el hecho que el H está ligado a esos dos átomos de Pd. En el caso de la superficie (100), dos picos en -4.5 y -8.8 eV (ver Figura 6.4(h)) indican la interacción enlazante Pd_1-H_1 . Se detectó también una pequeña interacción Ga-H en -8.8 eV. Finalmente, se detectó un pico enlazante en -6.2 eV para el Pd_1-H_1 en el plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (ver Figura 6.6(h)) y en -5 eV para el H subsuperficial sobre un Pd del sitio “hollow” formado por un trímero de Pd (ver Figura 6.7(h)).

También se calcularon las frecuencias de vibración para el H ligado a la superficie. Los resultados se presentan en la Tabla 6.3. Los valores para las frecuencias de vibración son muy similares en las superficies (100) y (111) (1289.9 y 1206.2 cm^{-1} respectivamente). Para la superficie $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ en la adsorción “top” del H se encontró un valor de 1786.1 cm^{-1} . Esta última frecuencia es similar a la reportada para la adsorción sobre un sitio “top” en el PdGa(110) (1699.8 cm^{-1}). Este último resultado presenta similitudes con el reportado por Tómanek y colab.^[166] en H/Pd(100). Las frecuencias de vibración Pd-H obtenidas por este autor son 621, 1355 y 1750 cm^{-1} para los sitios “hollow”, “bridge” y “top” respectivamente^[212]. Valores similares fueron reportados por Lovkin y colab. para H/Pd(111)^[213]. Andrews y colab.^[174] reportaron una frecuencia de vibración calculada de 1750.54 y 1269.5 cm^{-1} para el H ubicado en una geometría “bridge” con un ángulo de enlace Pd-H-Pd de 108.2° y una distancia Pd-H de 1.674 Å, valores que son cercanos a los que obtuvimos en la superficie $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (1.616 Å, 106.5°). La menor frecuencia de vibración calculada corresponde H/Pd en el sitio “hollow” subsuperficial del plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, con un valor de 633.5 cm^{-1} . Desafortunadamente no se encontraron datos experimentales disponibles para la adsorción de H sobre las superficies PdGa.

6. ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE PDGA(100),(111) Y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

Superficies	(100)			(111)		$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	
Sitio de Adsorción	Top Pd	Top Ga	Bridge	Top	Hollow	Top	Hollow
E_{ads} (eV/H)	-0.70	-0.50	-0.95	-0.30	-1.18	-0.65	-0.67
E_{coh} (eV/H)	-1.85	-1.65	-2.11	-1.45	-2.33	-1.80	-1.82
ν (cm^{-1})	-	-	1289.9	-	1206.2	1786.1	633.5
Psd-H (Å)	1.7	1.6	1.749	1.700	1.807 1.769	1.616	2.172 2.169 2.169
ángulo enlace ($^{\circ}$)	-	-	45.5	-	72.9 33.6	0.06	53.5

Tabla 6.3: Energías de adsorción y cohesión, frecuencias de vibración, distancias y ángulos de inclinación del enlace Pd-H para las superficies PdGa luego de la adsorción de dos átomos de H. Las geometrías de las configuraciones consideradas pueden apreciarse en las Figuras 6.2 y 6.3.

6.4. Conclusiones

La adsorción de H en las superficies PdGa se ha estudiado a partir de cálculos DFT. Se encontró que sobre las superficies (100), (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ es más favorable en los sitios Pd en sus diferentes geometrías. Un ángulo de inclinación se detectó en el caso de las superficies (100) y (111), mientras que en la superficie $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ el hidrógeno presenta una geometría “atop” y además se detectó una posición subsuperficial para el H en un sitio “hollow” formado por un trímero de Pd, el cual fue previamente reportado en la literatura. Una interacción “top” Ga-H se detectó solo en la superficie (100), la cual es 0.20 eV más favorable que el sitio Pd menos favorable (sitio “atop” en la superficie (111)).

El enlace Pd-H se desarrolla a expensas del enlace Pd-Pd. Las interacciones enlazantes involucran orbitales s-s y s-p con una menor participación de los orbitales 4d del Pd. Las frecuencias de vibración calculadas se hallan en buen acuerdo con los valores para el PdH y Pd_2H_2 en el vacío, corroborando el concepto de aislación de sitios de Pd con el Ga actuando meramente como separador. Se encontró sin embargo, una pequeña interacción Ga-H en el plano (100) la cual es similar a la reportada para el compuesto Ga_2H_2 .

Capítulo 7

Conclusiones Generales

En el capítulo 3 hemos descrito la absorción de H en la aleación FeAl, encontrando que es un proceso favorable. El hidrógeno se estabiliza en un sitio intersticial octaédrico (O2) con un Al reemplazado por Fe. La estructura electrónica para la B2 Fe-Al pura con una vacancia de Al muestra una serie de picos *sp* localizados para los enlaces Al-Al y más deslocalizados para los enlaces Fe-Fe. Considerando el antisitio de Fe luego de la absorción de H, el enlace Al-Al se debilita en un 5.3 % respecto a su valor inicial. Y se desarrollan los enlaces Fe-H y Al-H a expensas de los enlaces FeAl – Al y Fe-Al (no antisitio). La interacción Al-H se desarrolla interaccionando con el antisitio de Fe. El enlace Fe-Fe se debilita en un 22 %, una situación que es bastante diferente al decrecimiento del 70 % obtenido para el Fe BCC cuando el H es absorbido.

En el capítulo 4 hemos estudiado la interacción de H con la superficie (110) del compuesto intermetálico PdGa mediante cálculos DFT. Se encontró que la adsorción de H es -0.70 eV estable con respecto al átomo aislado, aunque es 0.44 más inestable con respecto a la molécula gaseosa H₂. Sin embargo, cuando dos átomos de hidrógeno son considerados, la energía de adsorción es de -1.425 eV/átomo. Estos resultados se hallan en concordancia con los calculados para sitios “top”^{en} las superficies metálicas del Pd FCC (100) y (110). La interacción Pd-H ocurre principalmente vía los orbitales Pd 5s - H 1s y 5p - H 1s con una pequeña contribución de los orbitales 4d. Se encontró que el H se carga negativamente. El enlace Pd-H se forma a expensas del enlace Pd-Pd. No se detectó interacción Ga-H, y el segundo hidrógeno interactúa con el sitio “top” vecino sobre el Pd de

7. CONCLUSIONES GENERALES

una manera aislada. La frecuencia de vibración de la distancia de enlace Pd-H se halla próxima a las encontradas para enlaces similares en superficies metálicas y especies metal-metal en una matriz de argón sólido.

En el capítulo 5 se estudió la adsorción de CO en el compuesto PdGa. La energía de adsorción es de -1.42 eV con respecto a la fase gas de la molécula de CO. Este resultado es similar a los computados para en CO sobre sitios "top" en superficies Pd FCC y "nano-clusters" de Pd. La distancia CO no cambia significativamente con respecto a la molécula aislada; sin embargo, la población de solapamiento decrece en un 46.2% cuando se desarrolla el enlace Pd-C. El CO se adsorbe en posición "top" sobre un átomo de Pd con una pequeña inclinación de 9.13°. El enlace Pd-CO se forma a expensas del enlace Pd-Pd y no se detectó interacción con el Ga. Una retrodonación de alrededor de 0.23e- también fue calculada. Los vecinos más cercanos al Pd (Ga y Pd) se encuentran también involucrados en el enlace del CO, siendo esta la razón del pequeño ángulo de inclinación del mismo. Las frecuencias IR calculadas para el C-O adsorbido, presentan un corrimiento al rojo (comparado con la fase gas del CO) el cual coincide con datos experimentales reportados para dicha magnitud.

En el capítulo 6 se ha estudiado la adsorción de H en las superficies (100), (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ de PdGa. Dicha adsorción es más favorable en los sitios Pd en sus diferentes geometrías. Un ángulo de inclinación se detectó en el caso de las superficies (100) y (111), mientras que en la superficie $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ el hidrógeno presenta una geometría "atop" y además se detectó una posición subsuperficial para el H sobre un Pd sitio "hollow" formado por "trímero" de Pd, el cual fue previamente reportado en la literatura. Una interacción "top" Ga-H se detectó solo en la superficie (100), la cual es 0.20 eV más favorable que el sitio Pd menos favorable (sitio "atop" en la superficie (111)). El enlace Pd-H se desarrolla a expensas del enlace Pd-Pd. Las frecuencias de vibración calculadas se hallan en buen acuerdo con los valores para el PdH y Pd_2H_2 en el vacío, corroborando el concepto de aislación de sitios de Pd con el Ga actuando meramente como separador. Se encontró sin embargo, una pequeña interacción Ga-H la cual es similar a la reportada para el compuesto Ga₂H₂ en el plano (100).

Como conclusiones generales puede decirse que: En el caso de la aleación FeAl, el Al puede proteger algunos enlaces Fe-Fe y este efecto puede ser utilizado para

7. CONCLUSIONES GENERALES

mitigar el bien conocido fenómeno de fragilización por hidrógeno. En el caso del compuesto intermetálico PdGa, el paladio en la superficie realmente tiene un comportamiento como sitio aislado. Además es claro que la actividad catalítica se da cuando la superficie expone Pd, puesto que no hay interacción significativa con de los adsorbatos con Ga.

En todos los casos analizados el objetivo ha sido intentar explicar resultados de la literatura y la predicción de tendencias. Se destaca la concordancia de nuestros cálculos con otros a nivel DFT y la capacidad predictiva donde aún es complejo realizar mediciones experimentales.

Esperamos en un futuro cercano seguir utilizando técnicas DFT para calcular problemas aún no resueltos y aplicar nuestra metodología de cálculo en cooperación con grupos experimentales del país y del exterior.

Bibliografía

- [1] F. Ammari, J. Lamotte, & R. Touroude. *An emergent catalytic material: Pt/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde*. Journal of Catalysis, vol. 221(1):32–42 (2004). [1](#)
- [2] Y.-H. Chin, R. Dagle, J. Hu, A. C. Dohnalkova, & Y. Wang. *Steam reforming of methanol over highly active Pd/ZnO catalyst*. Catalysis Today, vol. 77(1–2):79–88 (2002).
- [3] A. Karim, T. Conant, & A. Datye. *The role of PdZn alloy formation and particle size on the selectivity for steam reforming of methanol*. Journal of Catalysis, vol. 243(2):420–427 (2006). [1](#)
- [4] J. H. Sinfelt. *Role of surface science in catalysis*. Surface Science, vol. 500(1–3):923–946 (2002). [2](#)
- [5] K. W. Kolansinski. *Foundations of catalysis and nanoscience*. John Wiley and Sons, Inglaterra (2001). [3](#)
- [6] A.J. Peacock. *Handbook Polyethylene: Structures, properties, and applications*. Decker, Marcel, New York, 1 ed. (2000). [5](#)
- [7] P. MORSE. *business insights*. Chemical & Engineering News Archive, vol. 77(1):15 (1999). [5](#)
- [8] L. L. Böhm. *The Ethylene Polymerization with Ziegler Catalysts: Fifty Years after the Discovery*. Angewandte Chemie International Edition, vol. 42(41):5010–5030 (2003). [5](#)

- [9] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, & A. Zecchina. *The Structure of Active Centers and the Ethylene Polymerization Mechanism on the Cr/SiO₂ Catalyst: A Frontier for the Characterization Methods*. *Chemical Reviews*, vol. 105(1):115–184 (2005). 5
- [10] A. Bos, E. Botsma, F. Foeth, H. Sleyster, & K. Westerterp. *A kinetic study of the hydrogenation of ethyne and ethene on a commercial Pd/Al₂O₃ catalyst*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 32(1):53–63 (1993). 6, 121
- [11] H. K. H. Arnold, F. Döbert, J. Gaube, in: G. Ertl. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. VCH, Weinheim (1997). 6
- [12] A. Molnár, A. Sárkány, & M. Varga. *Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 173(1-2):185–221 (2001). 7, 91, 121, 122
- [13] P. Albers, J. Pietsch, & S. Parker. *Poisoning and deactivation of palladium catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2001). 6
- [14] C. Godínez, A. L. Cabanes, & G. Villora. *Experimental study of the tail end selective hydrogenation of steam cracking C₂-C₃ mixture*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 74(1):84–93 (1996). 7
- [15] C. Godínez, A. L. Cabanes, & G. Villora. *Experimental study of the selective hydrogenation of steam cracking C₂ cut. Front end and tail end variants*. *Chemical engineering communications*, vol. 164:225–247. 7
- [16] J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbruster, R. Giedigkeit, R. Jentoft, U. Wild, Y. Grin, & R. Schögl. *Palladium gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene Part II: Surface characterization and catalytic performance*. *Journal of Catalysis*, vol. 258(1):219–227 (2008). 7, 8, 91, 121
- [17] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. Venkov, L. Szentmiklósi, F. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, & R. Schögl. *In situ surface characterization of the intermetallic compound PdGa – A highly selective hydrogenation*

- catalyst*. Surface Science, vol. 603(10-12):1784–1792 (2009). [7](#), [9](#), [19](#), [91](#), [92](#), [93](#), [98](#), [100](#), [103](#), [105](#), [106](#), [110](#), [114](#), [117](#), [120](#), [121](#), [122](#)
- [18] F. Figueras & B. Coq. *Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 173(1-2):223–230 (2001). [8](#), [91](#), [92](#), [121](#), [122](#)
- [19] K. Kovnir, M. Armbruster, D. Teschner, T. V. Venkov, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, & R. Schlogl. *A new approach to well-defined, stable and site-isolated catalysts*. Science and Technology of Advanced Materials, vol. 8(5):420–427 (2007). [9](#), [91](#), [100](#), [106](#), [114](#)
- [20] B. Global. *Statistical Review of World Energy*. Tech. Rep. June (2009). [10](#)
- [21] K. Richardson & W. Ste. *Synthesis report*. Summary for policymakers (2007). [10](#)
- [22] IPCC. *Climate Change 2007 – The Physical Science Basis: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC*. Cambridge University Press, Londres (2007). [10](#)
- [23] R. Service. *Bringing Fuel Cells Down to Earth*. Science, vol. 285(5428):682–685 (1999). [11](#)
- [24] A. Ramasubramaniam, M. Itakura, M. Ortiz, & E. Carter. *Effect of atomic scale plasticity on hydrogen diffusion in iron: Quantum mechanically informed and on-the-fly kinetic Monte Carlo simulations*. Journal of Materials Research, vol. 23(10):2757–2773 (2011). [15](#)
- [25] R. A. Oriani. *Hydrogen Embrittlement of Steels*. Annual Review of Materials Science, vol. 8(1):327–357 (1978). [15](#)
- [26] S. Serebrinsky, E. A. Carter, & M. Ortiz. *A quantum-mechanically informed continuum model of hydrogen embrittlement*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 52(10):2403–2430 (2004). [15](#)

- [27] I. M. Robertson. *The effect of hydrogen on dislocation dynamics*. Engineering Fracture Mechanics, vol. 68(6):671–692 (2001). [15](#)
- [28] D. C. Ahn, P. Sofronis, & R. Dodds Jr. *Modeling of hydrogen-assisted ductile crack propagation in metals and alloys*. International Journal of Fracture, vol. 145(2):135–157 (2007). [15](#)
- [29] C. Fu & M. Yoo. *Deformation behavior of B2 type aluminides: FeAl and NiAl*. Acta Metallurgica Et Materialia, vol. 40(4):703–711 (1992). [15](#), [40](#), [80](#), [81](#), [83](#)
- [30] J. Zou & C. L. Fu. *Structural, electronic, and magnetic properties of 3d transition-metal aluminides with equiatomic composition*. Physical Review B, vol. 51(4):2115–2121 (1995). [80](#), [84](#)
- [31] S. K. Bose, V. Drchal, J. Kudrnovský, O. Jepsen, & O. K. Andersen. *Theoretical study of ordering in Fe-Al alloys based on a density-functional generalized-perturbation method*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 55(13):8184–8193 (1997).
- [32] B. Meyer, V. Schott, & M. Fähnle. *Phonon spectrum of B2-FeAl: Ab initio calculation and comparison with data from inelastic neutron scattering*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 58(22):R14673–R14676 (1998). [80](#)
- [33] B. V. Reddy, P. Jena, & S. C. Deevi. *Electronic structure and transport properties of Fe-Al alloys*. Intermetallics, vol. 8(9-11):1197–1207 (2000). [80](#), [84](#)
- [34] B. V. Reddy, S. C. Deevi, F. A. Reuse, & S. N. Khanna. *Effect of size, disorder, and impurities on magnetism in FeAl*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 64(13):1324081–1324084 (2001). [80](#)
- [35] B. V. Reddy, S. C. Deevi, A. C. Lilly, & P. Jena. *Electronic structure of sub-stoichiometric iron aluminide clusters*. Journal of Physics Condensed Matter, vol. 13(36):8363–8373 (2001).

- [36] G. P. Das, B. K. Rao, P. Jena, & S. C. Deevi. *Electronic structure of substoichiometric Fe-Al intermetallics*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 66(18):1842031–18420313 (2002). [80](#), [84](#)
- [37] P. Mohn, C. Persson, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novák, & H. Eschrig. *Correlation induced paramagnetic ground state in FeAl*. Physical Review Letters, vol. 87(19):196401–196404 (2001). [80](#)
- [38] D. A. Papaconstantopoulos & C. S. Hellberg. *Comment on Correlation induced paramagnetic ground state in FeAl*. Physical Review Letters, vol. 89(2):297011 (2002). [80](#), [83](#)
- [39] F. Lechermann, F. Welsch, C. Elsässer, C. Ederer, M. Fähnle, J. M. Sanchez, & B. Meyer. *Density-functional study of Fe₃Al: LSDA versus GGA*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 65(13):1321041–1321044 (2002). [15](#), [80](#)
- [40] R. E. Watson & M. Weinert. *Transition-metal aluminide formation: Ti, V, Fe, and Ni aluminides*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 58(10):5981–5988 (1998). [15](#), [83](#)
- [41] M. Blomen & M. Mugerwa. *Fuel Cell Systems*. Springer (1993). [16](#)
- [42] A. Priyadarshi & R. Balasubramaniam. *On critical hydrogen concentration for hydrogen embrittlement of Fe₃Al*. Bulletin of Materials Science, vol. 24(5):559–562 (2001). [16](#)
- [43] C. G. McKamey & C. T. Liu. *Chromium addition and environmental embrittlement in Fe₃Al*. Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 24(11):2119–2122 (1990). [16](#)
- [44] C. G. McKamey & D. H. Pierce. *Effect of recrystallization on room temperature tensile properties of an Fe₃Al-Based alloy*. Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 28(10):1173–1176 (1993). [16](#)
- [45] B. Lindstrom & L. J. Pettersson. *Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 26:923–933 (2001). [16](#), [17](#), [18](#)

- [46] J. Agrell, M. Boutonnet, I. Melián-Cabrera, & J. L. Fierro. *Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts*. Applied Catalysis A: General, vol. 253(1):201–211 (2003). [16](#)
- [47] P. Kruger. *Electric power requirement for large-scale production of hydrogen fuel for the world vehicle fleet*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 26(2001):1137–1147 (2001). [16](#)
- [48] J. Bockris. *Hydrogen economy in the future*. International Journal of Hydrogen Energy (1999). [17](#)
- [49] R. Shiozaki, T. Hayakawa, Y.-y. Liu, T. Ishii, M. Kumagai, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Itoh, T. Shishido, & K. Takehira. *Methanol decomposition to synthesis gas over supported Pd catalysts prepared from synthetic anionic clays*. vol. 58:131–140 (1999). [17](#)
- [50] T. Shishido & H. Sameshima. *Methanol decomposition to synthesis gas over supported Pd catalysts prepared from hydrotalcite precursors*. vol. 22(April):261–269 (2003).
- [51] W.-H. Cheng, C.-Y. Shiau, T. H. Liu, H. L. Tung, J.-F. Lu, & C. C. Hsu. *Promotion of Cu/Cr/Mn catalyst by alkali additives in methanol decomposition*. Applied Catalysis A: General, vol. 170(2):215–224 (1998). [17](#)
- [52] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, M. Kapoor, T. Osaki, & F. Ohashi. *Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl(Zr)-Oxide Catalysts for the Selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation*. Journal of Catalysis, vol. 194(2):373–384 (2000). [17](#), [18](#)
- [53] M. L. Cubeiro & J. L. G. Fierro. *Partial oxidation of methanol over supported palladium catalysts*. Applied Catalysis A: General, vol. 168(2):307–322 (1998). [17](#)
- [54] J. P. Breen & J. R. H. Ross. *Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu–Zn–Al catalysts*. Catalysis Today, vol. 51(3–4):521–533 (1999). [17](#)

- [55] S. Velu, K. Suzuki, & T. Osaki. *Oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts; a new and efficient method for the production of CO-free hydrogen for fuel cells*. Chem. Commun., vol. 23:2341–2342 (1999). 18
- [56] G. Shen, S. Fujita, S. Matsumoto, & N. Takezawa. *Steam reforming of methanol on binary Cu/ZnO catalysts: Effects of preparation condition upon precursors, surface structure and catalytic activity*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 124(2):123–136 (1997).
- [57] C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, & N. W. Cant. *Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis A: General, vol. 97(2):145–158 (1993).
- [58] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, & R. F. Mann. *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network*. Applied Catalysis A: General, vol. 179(1–2):21–29 (1999). 17
- [59] D. J. Moon, K. Sreekumar, S. D. Lee, B. G. Lee, & H. S. Kim. *Studies on gasoline fuel processor system for fuel-cell powered vehicles application*. Applied Catalysis A: General, vol. 215(1–2):1–9 (2001). 18
- [60] O. Korotkikh & R. Farrauto. *Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications*. Catalysis Today, vol. 62(2–3):249–254 (2000).
- [61] S. Murcia-Mascarós, R. M. Navarro, L. Gómez-Sainero, U. Costantino, M. Nocchetti, & J. L. G. Fierro. *Oxidative Methanol Reforming Reactions on CuZnAl Catalysts Derived from Hydrotalcite-like Precursors*. Journal of Catalysis, vol. 198(2):338–347 (2001). 18, 19
- [62] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, & T. Ioannides. *Production of hydrogen via combined steam reforming of methanol over CuO-CeO₂ catalysts*. Catalysis Communications, vol. 5(5):231–235 (2004). 18, 19
- [63] J. R. Lattner & M. P. Harold. *Comparison of methanol-based fuel processors for PEM fuel cell systems*. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 56(1–2):149–169 (2005). 18

- [64] T. Reitz. *Time-Resolved XANES Investigation of CuO/ZnO in the Oxidative Methanol Reforming Reaction*. Journal of Catalysis, vol. 199(2):193–201 (2001). [18](#)
- [65] F. Raimondi, K. Geissler, J. Wambach, & A. Wokaun. *Hydrogen production by methanol reforming: post-reaction characterisation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst by XPS and TPD*. Applied Surface Science, vol. 189(1-2):59–71 (2002). [18](#)
- [66] I. Ritzkopf, S. Vukojević, C. Weidenthaler, J.-D. Grunwaldt, & F. Schüth. *Decreased CO production in methanol steam reforming over Cu/ZrO₂ catalysts prepared by the microemulsion technique*. Applied Catalysis A: General, vol. 302(2):215–223 (2006). [19](#)
- [67] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, & T. Ioannides. *Steam reforming of methanol over copper–manganese spinel oxide catalysts*. Catalysis Communications, vol. 6(7):497–501 (2005). [19](#)
- [68] C. Rameshan, W. Stadlmayr, S. Penner, H. Lorenz, L. Mayr, M. Hävecker, R. Blume, T. Rocha, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Zemlyanov, N. Memmel, & B. Klötzer. *In situ XPS study of methanol reforming on PdGa near-surface intermetallic phases*. Journal of Catalysis, vol. 290:126–137 (2012). [19](#), [42](#), [110](#)
- [69] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Behrens, D. Teschner, Y. Grin, & R. Schlögl. *Pd-Ga intermetallic compounds as highly selective semihydrogenation catalysts*. Journal of the American Chemical Society, vol. 132(42):14745–14747 (2010). [19](#), [92](#), [110](#), [121](#), [122](#)
- [70] A. Ota & M. Armbrüster. *Intermetallic Compound Pd₂Ga as a Selective Catalyst for the Semi-Hydrogenation of Acetylene: From Model to High Performance Systems†*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 115:1368–1374 (2011). [42](#)
- [71] M. Klanjšek, a. Gradišek, a. Kocjan, M. Bobnar, P. Jeglič, M. Wencka, Z. Jagličić, P. Popčević, J. Ivkov, a. Smontara, P. Gille, M. Armbrüster,

- Y. Grin, & J. Dolinšek. *PdGa intermetallic hydrogenation catalyst: an NMR and physical property study*. Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal, vol. 24(8):085703 (2012). [93](#), [100](#), [101](#), [102](#), [103](#), [114](#), [121](#), [122](#)
- [72] S. E. Collins, M. A. Baltanás, & A. L. Bonivardi. *Mechanism of the decomposition of adsorbed methanol over a Pd/ α,β -Ga₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis A: General, vol. 295(2):126–133 (2005). [19](#), [110](#)
- [73] K. W. Kolasinski. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. Wiley (2002). [20](#), [28](#), [29](#)
- [74] A. Patrykiewicz, S. Sokołowski, & K. Binder. *Phase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice*. Surface Science Reports, 207–344. [20](#)
- [75] Y. Fukai. *Metal-Hydrogen System Under Extended p, T Conditions*. In *The Metal-Hydrogen System SE - 4*, vol. 21 of *Springer Series in Materials Science*, 91–145. Springer Berlin Heidelberg (2005). [20](#)
- [76] C. Peretti. *Hidrógeno y la energía del futuro*. Buenos Aires, 1 ed. (2004). [21](#), [22](#)
- [77] C. Ju, J. Don, & J. Rigsbee. *A high voltage electron microscopy study of hydrogen-induced damage in a low alloy, medium carbon steel*. Materials Science and Engineering, vol. 77(null):115–123 (1986). [23](#)
- [78] J. H. Westbrook & R. L. Fleischer. *Intermetallic compounds: principles and practice*. Wiley (2002). [24](#)
- [79] C. T. Liu, C. L. Fu, E. P. George, & G. S. Painter. *Environmental embrittlement in FeAl aluminides*. ISIJ International, vol. 31(10):1192–1200 (1991). [80](#)
- [80] C. McKamey, J. DeVan, P. Tortorelli, & V. Sikka. *A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys*. Journal of Materials Research, vol. 6(08):1779–1805 (2011). [24](#)

- [81] S. C. Deevi. *International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications: proceedings from Materials Week '96, 7-9 October 1996, Cincinnati Convention Center, Cincinnati, Ohio*. ASM International (1997). 24
- [82] A. Zangwill. *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press (1988). 27, 29
- [83] P. M. S. Monk. *Physical Chemistry: Understanding our Chemical World*. John Wiley and Sons (2008). 31
- [84] R. I. Masel. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley (1996). 32
- [85] M. C. Desjonquères. *Concepts in surface Physics*. Springer (1996). 32
- [86] S. R. Langhoff. *Quantum mechanical electronic structure calculations with chemical accuracy*. Kluwer Academic Publishers (1995). 37
- [87] E. Wimmer. *The growing importance of computations in materials science. Current capabilities and perspectives*. Materials Science-Poland, vol. 23(2) (2005). 38
- [88] U. von Barth & L. Hedin. *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i*. Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 5(13):1629–1642 (1972). 38
- [89] Y. Wang & J. Perdew. *Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling*. Physical Review B, vol. 44(24):13298–13307 (1991).
- [90] J. Perdew & Y. Wang. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B (1992). 38, 62
- [91] Committee Engineering Foundation. *Alloys of Iron Research, Monograph Series* (1932). 39

- [92] R. Cortes, R. Rodriguez, & A. Capra. *Caracterizacion de aceros alonizados resistentes a la corrosion utilizados en la industria del petroleo*. Revista Facultad de Ingenieria - Universidad de Tarapaca, vol. 12:43–48 (2004). [40](#)
- [93] G. Lindbergh & B. Zhu. *Corrosion behaviour of high aluminium steels in molten carbonate in an anode gas environment*. Electrochimica Acta, vol. 46(8):1131–1140 (2001). [40](#)
- [94] A. Gross. *Coverage effects in the adsorption of H₂ on Pd(100) studied by ab initio molecular dynamics simulations*. The Journal of chemical physics, vol. 135(17):174707 (2011). [40](#)
- [95] J. E. Indacochea, I. Bloom, M. Krumpelt, & T. G. Benjamin. *A comparison of two aluminizing methods for corrosion protection in the wet seal of molten carbonate fuel cells*. Journal of Materials Research, vol. 13(07):1834–1839 (1998). [40](#)
- [96] H. M. H. B. S. Schubert, K. Lukas. *Zum Aufbau der Systeme Kobalt-Gallium, Palladium-Gallium, Palladium-Zinn und verwandter Legierungen*. vol. 50:534–540 (1959). [41](#)
- [97] M. Armbrüster, G. Wowsnick, M. Friedrich, M. Heggen, & R. Cardoso-Gil. *Synthesis and Catalytic Properties of Nanoparticulate Intermetallic Ga-Pd Compounds*. Journal of the American Chemical Society, vol. 133(23):9112–9118 (2011). [42](#)
- [98] E. Hellner & F. Laves. *Crystal Chemistry of In and Ga in alloys with some transition elements(Ni, Pd, Pt, Cu, Ag und Au)*. Naturforschc, (2):177–184 (1947). [43](#), [93](#), [110](#), [114](#), [115](#), [123](#), [124](#)
- [99] M. K. Bhargava, A. A. Gadalla, & K. Schubert. *Koexistente phasen vom FeSi-Typ in den mischungen Ni-Pd-Ga und Ni-Pt-Ga*. Journal of the Less Common Metals, vol. 42(1):69–76 (1975).
- [100] G. Phragmen. *Building iron-silicon alloys*. Jernkontor. Ann.121,107 (1923), vol. 121(107) (1923). [43](#), [93](#), [110](#), [114](#), [115](#), [124](#)

- [101] E. Schrödinger. *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. Physical Review, vol. 28(6):1049–1070 (1926). 45
- [102] I. Levine. *Quantum chemistry* (2000). 46, 52
- [103] A. Szabo & O. Neil. *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 46, 49, 52, 53
- [104] M. Born. *Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik*. Z Physik, vol. 40(3):167–192 (1927). 47
- [105] D. R. Hartree. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part III Term values and intensities in series an optical spectra*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 24(03):426–437 (1928). 48
- [106] V. Fock. *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift Für Physik, vol. 61(1-2):126–148 (1930). 49
- [107] R. G. Parr & W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, vol. 16 of *International series of monographs on chemistry*. Oxford University Press (1989). 50, 51
- [108] D. Sholl. *DFT A Practical Introduction*. 53
- [109] E. Fermi. *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell' atomo*. Rend. R. Acc. Naz. dei Lincei, vol. 6:602–607 (1927). 53
- [110] L. H. Thomas. *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 23(05):542–548 (1927). 53
- [111] P. Hohenberg & W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, vol. 136(3B):B864–B871 (1964). 56, 61
- [112] W. Kohn & L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, vol. 140(4A):A1133–A1138 (1965). 58

- [113] J. P. Perdew, K. Burke, & M. Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., vol. 77(18):3865–3868 (1996). [62](#)
- [114] C. Lee, W. Yang, & R. Parr. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B (1988). [62](#), [81](#)
- [115] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 6th ed. (1986). [63](#)
- [116] S. Froyen. *Brillouin-zone integration by Fourier quadrature: Special points for superlattice and supercell calculations*. Physical Review B, vol. 39(5):3168–3172 (1989). [68](#)
- [117] J. Moreno & J. M. Soler. *Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells*. vol. 45(24):891–898 (1992). [68](#)
- [118] H. Monkhorst & J. Pack. *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, vol. 13(12):5188–5192 (1976). [68](#), [95](#), [112](#), [125](#)
- [119] D. Vanderbilt. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, vol. 41(11):7892–7895 (1990). [71](#), [95](#), [111](#), [125](#)
- [120] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, & T. Ziegler. *Chemistry with ADF*. J. Comput. Chem., vol. 22(9):931–967 (2001). [74](#)
- [121] R. Hoffmann & R. Hoffman. *Solids and surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. WILEY-VCH Verlag, New York (1989). [74](#), [96](#), [112](#), [126](#)
- [122] W. Koch & M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, vol. 3 (2001). [75](#)
- [123] D. Fuks, A. Strutz, & A. Kiv. *Bonding of Cr and V in FeAl B2 phase*. International Journal of Quantum Chemistry, vol. 102(5):606–611 (2005). [79](#)

- [124] S. F. A. Kettle. *A Coordination Chemistry Approach*. Physical Inorganic Chemistry (1996). [79](#)
- [125] H. Xiao & I. Baker. *Long range order and defect concentrations in NiAl and CoAl*. Acta Metallurgica Et Materialia, vol. 42(5):1535–1540 (1994). [79](#), [80](#)
- [126] I. Baker & P. R. Munroe. *Properties of B2 Compounds*. High Temperature Aluminides and Intermetallics, 425–452 (1990). [79](#), [80](#)
- [127] C. Vailhe & D. Farkas. *Shear faults and dislocation core structure simulations in B2 FeAl*. Acta Materialia, vol. 45(11):4463–4473 (1997). [80](#)
- [128] H. Hosoda, K. Inoue, & Y. Mishima. *Estimation of Defect Structure and Site Preference of Additional Elements in B2-Type NiAl, CoAl and FeAl at Offstoichiometry*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 365:437 (1995). [80](#)
- [129] M. Tsunekane, K. Yoshimi, & K. Maruyama. *Self-assembling behavior of supersaturated thermal vacancies in FeAl single-crystal*. Acta Materialia, vol. 56(13):3162–3168 (2008). [80](#)
- [130] J. P. Riviere & J. Grilhe. *Quenched defect recovery in an ordered Fe-40 % at. Al alloy [Restauration de défauts de trempe dans un alliage Fe-Al 40 at. % ordonne]*. Acta Metallurgica, vol. 20(11):1275–1280 (1972). [80](#)
- [131] J. Bogner, W. Steiner, M. Reissner, P. Mohn, P. Blaha, K. Schwarz, R. Kraehler, H. Ipsier, & B. Sepiol. *Magnetic order and defect structure of Fe_xAl_{1-x} alloys around x=0.5: An experimental and theoretical study*. Phys. Rev. B, vol. 58(14):922 (1998). [80](#), [84](#)
- [132] A. Kellou, T. Grosdidier, & H. Aourag. *Comparative behavior of vacancy and C, B, N, O atoms single defect on hardening the B2-FeAl structure: An atomistic study*. Intermetallics, vol. 14(2):142–148 (2006). [80](#), [86](#)
- [133] G. Velde, F. Bickelhaupt, , S. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. Baerends, G. Snijders, & T. Ziegler. *Chemistry with ADF*. Journal of Computational Chemistry, vol. 22:931–967 (2001). [81](#)

- [134] A. D. Becke. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical Review A, vol. 38(6):3098–3100 (1988). [81](#)
- [135] E. A. Gonzalez, P. V. Jasen, G. Brizuela, A. Juan, R. Nieminen, & E. A. González. *The effect of interstitial hydrogen on the electronic structure of the B2 FeAl alloy*. Physica Status Solidi (B) Basic Research, vol. 244(10):3684–3694 (2007). [83](#)
- [136] R. Podloucky & A. Neckel. *Compton profiles of FeAl*. Physica Status Solidi (B) Basic Research, vol. 95(2):541–548 (1979).
- [137] C. Mueller, H. Wonn, W. Blau, P. Ziesche, & V. P. Krivitskii. *Band structure and x-ray investigation of transition metal aluminides*. Physica Status Solidi (B) Basic Research, vol. 95(1):215–225 (1979).
- [138] C. Blaas, J. Redinger, S. Manninen, V. Honkimäki, K. Hämäläinen, & P. Suortti. *High resolution compton scattering in Fermi surface studies: Application to FeAl*. Physical Review Letters, vol. 75(10):1984–1987 (1995).
- [139] B. I. Min, T. Oguchi, H. J. F. Jansen, & A. J. Freeman. *Structural, electronic and magnetic properties of NiAl and FeAl alloys*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 54-57(PART 2):1091–1092 (1986).
- [140] D. Nguyen-Manh, D. Mayou, A. Pasturel, & F. Cyrot-Lackmann. *No Title*. J. Phys. F, vol. 15:1991 (1985). [83](#), [84](#)
- [141] A. A. Ostroukhov, V. M. Floka, & V. T. Cherepin. *Electronic structure and magnetic ordering on the (001) surfaces of FeAl, CoAl and NiAl alloys with bulk B2-structure*. Surface Science, vol. 352-354:919–922 (1996). [83](#)
- [142] P. A. Schultz & J. W. Davenport. *Calculations of systematics in B2 structure 3d transition metal aluminides*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 197(2):229–242 (1993). [83](#)
- [143] N. I. Kulikov. *Onset of magnetism in B 2 transition-metal aluminides*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 59(10):6824–6833 (1999). [84](#), [86](#)

- [144] G. A. Botton, G. Y. Guo, W. M. Temmerman, & C. J. Humphreys. *Experimental and theoretical study of the electronic structure of Fe, Co, and Ni aluminides with the B2 structure*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 54(3):1682–1691 (1996). [84](#)
- [145] A. Juan & R. Hoffmann. *Hydrogen on the Fe(110) surface and near bulk bcc Fe vacancies: A comparative bonding study*. Surface Science, vol. 421(1-2):1–16 (1999). [85](#), [88](#)
- [146] M. Fahnle, J. Mayer, B. Meyer, & M. Fähnle. *Theory of atomic defects and diffusion in ordered compounds, and application to B2-FeAl*. Intermetallics, vol. 7(3):315–323 (1999). [86](#)
- [147] C. L. Fu & G. S. Painter. *First principles investigation of hydrogen embrittlement in FeAl*. Journal of Materials Research, vol. 6(4):719–723 (1991). [88](#)
- [148] C. L. Fu & X. Wang. *The effect of electronic structure on the defect properties of FeAl*. Materials Science and Engineering A, vol. 239-240(1-2):761–768 (1997). [88](#)
- [149] E. A. Gonzalez, P. V. Jasen, N. J. Castellani, & A. Juan. *The effect of interstitial hydrogen on the electronic structure of Fe-Pd alloys*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 65(11):1799–1807 (2004). [88](#)
- [150] A. Bos & K. Westerterp. *Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethyne and ethene*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, vol. 32(1):1–7 (1993). [91](#)
- [151] J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbruster, R. Giedigkeit, R. Jentoft, U. Wild, Y. Grin, R. Schlogl, F. Girgsdies, & T. Ressler. *Palladium-gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene Part I: Preparation and structural investigation under reaction conditions*. Journal of Catalysis, vol. 258(1):219–227 (2008). [91](#), [92](#), [121](#), [122](#)

- [152] M. Armbrüster, K. Kovnir, Y. Grin, & R. Schlögl. *Complex Metallic Phases in Catalysis*. In *Complex Metallic Alloys*, 385–399. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010). [93](#)
- [153] L. Shao, W. Zhang, M. Armbrüster, D. Teschner, F. Girgsdies, B. Zhang, O. Timpe, M. Friedrich, R. Schlögl, & D. S. Su. *Nanosizing Intermetallic Compounds Onto Carbon Nanotubes: Active and Selective Hydrogenation Catalysts*. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50(43):10231–10235 (2011). [93](#)
- [154] D. Rosenthal, R. Widmer, R. Wagner, P. Gille, M. Armbrüster, Y. Grin, R. Schlögl, & O. Gröning. *Surface investigation of intermetallic PdGa(111)*. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 28(17):6848–56 (2012). [93](#), [100](#), [121](#), [123](#)
- [155] G. Kresse & J. Hafner. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. *Physical Review B*, vol. 47(1):558–561 (1993). [93](#), [94](#), [111](#), [125](#)
- [156] M. Armbrüster, H. Borrmann, M. Wedel, Y. Prots, R. Giedigkeit, & P. Gille. *Refinement of the crystal structure of palladium gallium (1:1), PdGa*. *Z. Kristallogr*, vol. 225:617–618 (2010). [114](#)
- [157] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. *Physical review B*, vol. 54(16):11169–11186 (1996). [94](#), [111](#), [125](#)
- [158] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, & C. Fiolhais. *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. *Physical Review B*, vol. 46(11):6671–6687 (1992). [95](#), [125](#)
- [159] R. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry)*. Oxford University Press, USA (1994). [95](#), [112](#), [125](#)
- [160] K. Huber & G. Hertzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, 1 ed. (1979). [95](#), [119](#), [126](#)

- [161] P. Ordejón, E. Artacho, & J. M. Soler. *Self-consistent order- N density-functional calculations for very large systems*. Physical Review B, vol. 53(16):R10441–R10444 (1996). [96](#), [112](#), [126](#)
- [162] I. Lopez-Corral, E. German, A. Juan, M. A. Volpe, & G. P. Brizuela. *DFT Study of Hydrogen Adsorption on Palladium Decorated Graphene*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 115(10):4315–4323 (2011). [96](#), [103](#), [126](#)
- [163] I. Lopez-Corral, E. German, A. Juan, M. A. Volpe, & G. P. Brizuela. *Hydrogen adsorption on palladium dimer decorated graphene: A bonding study*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37(8):6653–6665 (2012). [98](#)
- [164] R. Sanderson. *Chemical bonds and bond energy*. 218 (1976). [98](#)
- [165] K. Kovnir, M. Armbruster, D. Teschner, T. Venkov, F. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, & R. Schlogl. *A new approach to well-defined, stable and site-isolated catalysts*. Science and Technology of Advanced Materials, vol. 8(5):420–427 (2007). [98](#), [121](#), [122](#)
- [166] D. Tománek, Z. Sun, & S. G. Louie. *Ab initio calculation of chemisorption systems: H on Pd(001) and Pd(110)*. Physical Review B, vol. 43(6):4699–4713 (1991). [100](#), [102](#), [104](#), [105](#), [106](#), [107](#), [135](#), [140](#)
- [167] W. Dong & J. Hafner. *H₂ dissociative adsorption on Pd(111)*. Physical Review B, vol. 56(23):15396–15403 (1997). [102](#), [106](#)
- [168] L. L. Jewell & B. H. Davis. *Review of absorption and adsorption in the hydrogen–palladium system*. Applied Catalysis A: General, vol. 310:1–15 (2006). [103](#)
- [169] J. Greeley & M. Mavrikakis. *Surface and Subsurface Hydrogen: Adsorption Properties on Transition Metals and Near-Surface Alloys*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 109(8):3460–3471 (2005). [103](#)
- [170] D. Stacchiola & W. T. Tysoe. *The effect of subsurface hydrogen on the adsorption of ethylene on Pd(111)*. Surface Science, vol. 540(2–3):L600–L604 (2003). [103](#)

- [171] W. Ludwig, A. Savara, R. J. Madix, S. Schauermann, & H.-J. Freund. *Sub-surface Hydrogen Diffusion into Pd Nanoparticles: Role of Low-Coordinated Surface Sites and Facilitation by Carbon*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 116(5):3539–3544 (2012). [103](#)
- [172] C. T. Chan & S. G. Louie. *Self-consistent pseudopotential calculation of the electronic structure of PdH and Pd₄H*. Physical Review B, vol. 27(6):3325–3337 (1983). [104](#)
- [173] V. Ledentu, W. Dong, P. Sautet, G. Kresse, & J. Hafner. *H-induced reconstructions on Pd(110)*. Physical Review B, vol. 57(19):12482–12491 (1998). [104](#), [135](#)
- [174] L. Andrews, X. Wang, M. E. Alikhani, & L. Manceron. *Observed and Calculated Infrared Spectra of Pd(H₂)_{1,2,3} Complexes and Palladium Hydrides in Solid Argon and Neon*. The Journal of Physical Chemistry A, vol. 105(13):3052–3063 (2001). [105](#), [107](#), [133](#), [140](#)
- [175] A. Haghofer, K. Föttinger, F. Girgsdies, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, & G. Rupprechter. *In situ study of the formation and stability of supported Pd₂Ga methanol steam reforming catalysts*. Journal of Catalysis, vol. 286:13–21 (2012). [109](#), [110](#)
- [176] N. Iwasa, T. Mayanagi, N. Ogawa, K. Sakata, & N. Takezawa. *New catalytic functions of Pd-Zn, Pd-Ga, Pd-In, Pt-Zn, Pt-Ga and Pt-In alloys in the conversions of methanol*. Catalysis Letters, vol. 54(3):119–123 (1998). [110](#)
- [177] D. R. Palo, R. A. Dagle, & J. D. Holladay. *Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production*. Chemical Reviews, vol. 107(10):3992–4021 (2007). [110](#)
- [178] N. Iwasa, T. Mayanagi, W. Nomura, M. Arai, & N. Takezawa. *Effect of Zn addition to supported Pd catalysts in the steam reforming of methanol*. Applied Catalysis A: General, vol. 248(1–2):153–160 (2003).

- [179] N. Iwasa & N. Takezawa. *New Supported Pd and Pt Alloy Catalysts for Steam Reforming and Dehydrogenation of Methanol*. Topics in Catalysis, vol. 22(3-4):215–224 (2003).
- [180] S. Penner, H. Lorenz, W. Jochum, M. Stöger-Pollach, D. Wang, C. Rameshan, & B. Klötzer. *Pd/Ga₂O₃ methanol steam reforming catalysts: Part I. Morphology, composition and structural aspects*. Applied Catalysis A: General, vol. 358(2):193–202 (2009).
- [181] H. Lorenz, S. Penner, W. Jochum, C. Rameshan, & B. Klötzer. *Pd/Ga₂O₃ methanol steam reforming catalysts: Part II. Catalytic selectivity*. Applied Catalysis A: General, vol. 358(2):203–210 (2009). [110](#)
- [182] T. Skála, D. Bača, J. Libra, N. Tsud, V. Nehasil, S. Nemšák, K. C. Prince, & V. Matolín. *A photoemission study of carbon monoxide interaction with the Ga–Pd(110) system*. Thin Solid Films, vol. 517(2):773–778 (2008). [110](#)
- [183] B. H. Verbeek, P. K. Larsen, & W. M. Gerits. *Electronic structure of PdGa(110) by photoemission spectroscopy*. Vacuum, vol. 33(10–12):813–814 (1983). [110](#), [111](#), [124](#)
- [184] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational Materials Science, vol. 6(1):15–50 (1996). [111](#)
- [185] B. Hammer, L. B. Hansen, & J. K. Nørskov. *Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals*. Physical Review B, vol. 59(11):7413–7421 (1999). [112](#)
- [186] G. Glockler. *Carbon–Oxygen Bond Energies and Bond Distances*. The Journal of Physical Chemistry, vol. 62(9):1049–1054 (1958). [112](#), [114](#)
- [187] M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garc, J. Junquera, P. Ordej, & S. Daniel. *The SIESTA method for ab initio order- N materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 14(11):2745–2779 (2002). [112](#)

- [188] P. Bechthold, P. Jasen, E. González, & A. Juan. *Hydrogen Adsorption on PdGa(110): A DFT Study*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 116(110):120719154220009 (2012). [113](#), [114](#), [121](#), [127](#), [130](#)
- [189] R. Chen, Z. Chen, B. Ma, X. Hao, N. Kapur, J. Hyun, K. Cho, & B. Shan. *CO adsorption on Pt (111) and Pd (111) surfaces: A first-principles based lattice gas Monte-Carlo study*. Computational and Theoretical Chemistry, vol. 987(0):77–83 (2012). [114](#)
- [190] S. Pick. *Density-functional study of the CO chemisorption on bimetallic Pd–Sn(110) surfaces*. Surface Science, vol. 603(16):2652–2657 (2009). [114](#), [116](#)
- [191] L. O. Paz-Borbon, R. L. Johnston, G. Barcaro, & A. Fortunelli. *Chemisorption of CO and H on Pd, Pt and Au nanoclusters: a DFT approach*. The European Physical Journal D, vol. 52(1-3):131–134 (2009). [114](#)
- [192] N. R. Walker, J. K. Hui, & M. C. L. Gerry. *Microwave Spectrum, Geometry, and Hyperfine Constants of PdCO*. The Journal of Physical Chemistry A, vol. 106(24):5803–5808 (2002). [115](#)
- [193] M. Filatov. *On the binding of carbonyl to a single palladium atom*. Chemical Physics Letters, vol. 373(1–2):131–135 (2003). [115](#), [119](#)
- [194] V. Bertin, E. Agacino, R. López-Rendon, & E. Poulain. *The CO chemisorption on some active sites of Pd clusters: A DFT study*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, vol. 769(1–3):243–248 (2006). [115](#), [119](#)
- [195] N. E. Schultz, B. F. Gherman, C. J. Cramer, & D. G. Truhlar. *PdnCO (n = 1,2): Accurate Ab Initio Bond Energies, Geometries, and Dipole Moments and the Applicability of Density Functional Theory for Fuel Cell Modeling*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 110(47):24030–24046 (2006). [115](#), [119](#)
- [196] G. Zanti & D. Peeters. *DFT Study of Small Palladium Clusters Pdn and Their Interaction with a CO Ligand (n = 1–9)*. European Journal of Inorganic Chemistry, vol. 2009(26):3904–3911 (2009). [116](#), [119](#)

- [197] M. Lischka, C. Mosch, & A. Gross. *CO and hydrogen adsorption on Pd(210)*. *Surface Science*, vol. 570(3):227–236 (2004). [116](#), [118](#), [119](#)
- [198] G. Blyholder. *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 68(10):2772–2777 (1964). [116](#)
- [199] A. Föhlisch, M. Nyberg, J. Hasselström, O. Karis, L. G. M. Pettersson, & A. Nilsson. *How Carbon Monoxide Adsorbs in Different Sites*. *Physical Review Letters*, vol. 85(15):3309–3312 (2000). [116](#)
- [200] A. Föhlisch, M. Nyberg, & P. Bennich. *The bonding of CO to metal surfaces*. *The Journal of chemical physics*, vol. 112(4):1946–1959 (2000). [116](#)
- [201] Z. J. Wu, H. L. Li, H. J. Zhang, & J. Meng. *Electronic Structures of MCO ($M = Nb, Ta, Rh, Ir, Pd, Pt$) Molecules by Density Functional Theory*. *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108(49):10906–10910 (2004). [119](#), [120](#)
- [202] B. Kalita & R. C. Deka. *DFT study of CO adsorption on neutral and charged Pd n ($n = 1-7$) clusters*. *Eur. Phys. J. D*, vol. 53(1):51–58 (2009). [119](#)
- [203] R. Armbruster, Marc and Kovnir, Kirill and Grin, Yuri and Schlogl. *Complex Metallic Phases in Catalysis* (2010). [121](#)
- [204] P. Bechthold, P. V. Jasen, J. S. Ardenghi, E. González, & A. Juan. *Ab initio study of CO adsorption on PdGa(110)*. *Computational Materials Science*, vol. 71:192–196 (2013).
- [205] M. Armbrüster, M. Behrens, F. Cinquini, K. Föttinger, Y. Grin, A. Haghofer, B. Klötzer, A. Knop-Gericke, H. Lorenz, A. Ota, S. Penner, J. Prinz, C. Rameshan, Z. Révay, D. Rosenthal, G. Rupprechter, P. Sautet, R. Schlögl, L. Shao, L. Szentmiklósi, D. Teschner, D. Torres, R. Wagner, R. Widmer, & G. Wowsnick. *How to Control the Selectivity of Palladium-based Catalysts in Hydrogenation Reactions: The Role of Subsurface Chemistry*. *ChemCatChem*, vol. 4(8):1048–1063 (2012). [122](#), [124](#)

- [206] H. Koc, A. Yildirim, & E. Deligoz. *Ab initio calculations of the elastic, electronic, optical, and vibrational properties of PdGa compound under pressure*. Chinese Physics B, vol. 21(9):097102 (2012). [122](#)
- [207] M. Krajci & J. Hafner. *Structure and chemical reactivity of the polar three-fold surfaces of GaPd: A density-functional study*. The Journal of Chemical Physics, vol. 138(12):124703–124720 (2013). [123](#), [124](#), [130](#)
- [208] J. Prinz, R. Gaspari, C. a. Pignedoli, J. Vogt, P. Gille, M. Armbrüster, H. Brune, O. Gröning, D. Passerone, & R. Widmer. *Isolated Pd sites on the intermetallic PdGa(111) and PdGa(111) model catalyst surfaces*. Angewandte Chemie (International ed. in English), vol. 51(37):9339–43 (2012). [123](#), [124](#), [130](#), [133](#), [136](#), [138](#)
- [209] J. K. Norskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, & C. H. Christensen. *Towards the computational design of solid catalysts*. Nature chemistry, vol. 1(1):37–46 (2009). [123](#)
- [210] J. C. H. Spence, J. M. Zuo, M. O’Keeffe, K. Marthinsen, & R. Hoier. *On the minimum number of beams needed to distinguish enantiomorphs in X-ray and electron diffraction*. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, vol. 50(5):647–650 (1994). [121](#), [123](#), [124](#)
- [211] H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, & P. Pullumbi. *Formation and Characterization of the Gallium and Indium Subhydride Molecules Ga₂H₂ and In₂H₂: A Matrix Isolation Study*. Journal of the American Chemical Society, vol. 124(16):4448–4457 (2002). [135](#)
- [212] D. Tománek, S. Louie, & C.-T. Chan. *Ab Initio Calculation of Coverage-Dependent Adsorption Properties of H on Pd(001)*. Physical Review Letters, vol. 57(20):2594–2597 (1986). [140](#)
- [213] O. Lovvik & R. Olsen. *Adsorption energies and ordered structures of hydrogen on Pd(111) from density-functional periodic calculations*. Physical Review B, vol. 58(16):10890–10898 (1998). [140](#)

Publicaciones Realizadas

Las publicaciones de las investigaciones llevadas a cabo directamente relacionadas con esta tesis se listan a continuación:

1. **“The changes in the electronic structure of B2 FeAl alloy with a Fe antisite and absorbed hydrogen”**
E. González, P. Jasen, R. Luna, P. Bechthold, A. Juan, G. Brizuela.
Physica B vol. 404 (2009) p. 4216-4220.
2. **“Hydrogen Adsorption on PdGa(110): A DFT Study ”**
P. Bechthold, P. Jasen, E. González, and A. Juan.
The Journal of Physical Chemistry C vol. 116 - 33 (2012) p 17518 -17524
3. **“Ab initio study of CO adsorption on PdGa(110)”**
P. Bechthold, P. Jasen, J.S. Ardenghi, E. González, and A. Juan.
Computational Materials Science vol. 71 (2013) p 192 -196
4. **“DFT Study of Hydrogen Adsorption on PdGa(100), PdGa(111) and PdGa($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) surfaces”**
P. Bechthold, P. Jasen, O. Nagel, E.A. González, A. Juan.
The Journal of Physical Chemistry C (en evaluación).

Otras publicaciones realizadas en el marco de las investigaciones llevadas a cabo con la beca doctoral:

- 5 **“Density functional theory study of selenium adsorption on Fe (110)”**
E. González, P. Jasen, M. Sandoval, P. Bechthold, A. Juan, B. Setina Batic, Monika Jenko.
Applied Surface Science vol. 257 (2011) p. 6878-6883.

7. PUBLICACIONES REALIZADAS

6 “Benzene adsorption on PtCo(111): A DFT Study”

P. Bechthold, S. Ardenghi, E.A. González, P. Jasen, V. Orazi, M.E. Pronsato, A. Juan.

Applied Surface Science vol. 282 (2013) p. 17-24

7 “Landau levels transitions in doped graphene in a time dependent magnetic field”

J.S. Ardenghi, P. Bechthold, P. Jasen, E. González, A. Juan.

Physica B vol. 427 (2013) p. 97-105

8 “DFT study of the benzene and CO co-adsorption on PtCo(111) surface”

V. Orazi, P. Bechthold, P. Jasen, M.E. Pronsato, E.A. González.

(en preparación).

Presentaciones a Congresos Internacionales derivadas de las investigaciones realizadas en el marco del doctorado:

1 “Estudio DFT del efecto del cubrimiento de Se en la estructura electrónica de Fe(110)”

P. Bechthold, M. Sandoval, P. Jasen, E. González, V. Orazi, A. Juan.

96 Reunión AFA 2011/ XII Reunión de la Sociedad Uruguaya de Física
Montevideo, Uruguay, 20 al 23 Septiembre de 2011.

2 “Estudio DFT de la adsorción de nH sobre el intermetálico PdGa”

P. Jasen, P. Bechthold, V. Orazi, E. González, A. Juan.

XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis.

Santa Fé, Argentina, 2 al 7 de Septiembre de 2012

3 “The co-adsorption of CO and Benzene on PtCo(111): A DFT Study”

P. Bechthold, P. Jasen, V. Orazi, M.E. Pronsato, E.A. González, A. Juan.

International Vacuum conferences and International Conference on nanoscience and technology IVC-19/ICSS-15 and ICN+T 2013

Paris, Francia, 9-13 Septiembre de 2013 (aceptado)

7. PUBLICACIONES REALIZADAS

Presentaciones a Congresos Nacionales derivadas de las investigaciones realizadas en el marco del doctorado:

- 4 **“Estudio del enlace químico en la co-adsorción de bencenos y monóxidos de carbono”**
sobre Rh(111)” E. González, P. Jasen, P. Bechthold, D. Boldrini y A. Juan
FyQS IV – Cuarto Encuentro de Física y Química de Superficies
La Plata, Buenos Aires, 22-24 Octubre de 2009.
- 5 **“Estudio por DFT de la adsorción de Selenio/Fe(110) ”**
P. Bechthold, M. Sandoval, P. Jasen, E. González, A. Juan, B. Batic, M.
Jenko
95^a Reunion Nacional de la Asociación Física Argentina
Malargüe, Mendoza, 28 de Octubre al 1 de Septiembre de 2010.
- 6 **“ Estudio de la co-adsorción del benceno y monóxido de carbono sobre Rh(111)”**
E. González, P. Jasen, P. Bechthold y A. Juan
VI Jornadas Abiertas de Física
Bahía Blanca, 26-28 de Mayo de 2010.
- 7 **“Estudio de la adsorción de hidrógeno sobre superficies bimetálicas PdGa”**
P. Bechthold, P. Jasen, E. González, V. Orazi y A. Juan
FyQS V- Quinto Encuentro de Física y Química de Superficies, Rosario,
Santa Fé, 27-29 Octubre de 2011
- 8 **“Estudio de la adsorción de benceno sobre PtCo (111)”**
E. González, P. Jasen, V. Orazi, P. Bechthold y A. Juan
Quinto Encuentro de Física y Química de Superficies, Rosario, Santa Fé,
27-29 de Octubre 2011
- 9 **“Estudio DFT de la adsorción de CO en PdGa (110) ”**
P. Bechthold, S. Ardenghi, V. Orazi, J. Marchetti, E. Gonzalez, P. Jasen
97^a Reunion Nacional de la Asociación Física Argentina
Villa Carlos Paz, Córdoba, 25-28 de Septiembre de 2012

7. PUBLICACIONES REALIZADAS

10 “Estudio DFT de la adsorción de nH sobre el intermetálico Pd-Ga”

P. Bechthold, V. Orazi, P. Jasen, E. González,, A. Juan

VII Jornadas Abiertas de Física 2012 – Depto. De Física, UNS

Bahía Blanca, Buenos Aires, 19-20 de Noviembre de 2012.